

## PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 52.

## 1. Ueber die Emission der Gase; von F. Paschen.

(Nachträge.)

(Hierzu Taf. II Fig. 1–3.)

Durch die neue Arbeit des Hrn. Rubens<sup>1)</sup> über die Dispersion des Fluorits sehe ich mich veranlasst, eine Correction an den Wellenlängenangaben vorzunehmen, welche ich in meinen letzten Arbeiten<sup>2)</sup> auf Grund der früheren Dispersionsbestimmung der Hrn. Rubens und Snow<sup>3)</sup> gemacht habe. Diese Gelegenheit will ich benutzen, um einige der früher von mir beschriebenen Spectren auf Grund von neuem Beobachtungsmaterial zu vervollständigen. Ferner bedürfen die Schlüsse über die Eigenschaften von bolometrisch aufgenommenen Gitterspectren, welche ich in einer früheren Arbeit zog, einer geringen Einschränkung, welche unten gegeben werden soll.

## Neue Beobachtungen.

An neu beobachteten Spectren theile ich im Folgenden mit: erstens das langwellige Wassergasspectrum, d. h. denjenigen Theil dieses Spectrum, der bei Minimalablenkungen meines Fluoritprisma liegt, welche kleiner sind als  $\delta = 29^\circ$ . Die scharfe Darstellung dieses Spectrums mit seinen vielen Discontinuitäten ist etwas schwieriger. Sie hat aber aus dem Grunde Interesse, weil hier sehr starke Banden des Wassergases liegen. Als rationellstes Maass für die Intensität einer Temperaturemission muss das Verhältniss dieser Emission zu derjenigen des Russes von gleicher Temperatur und Wellenlänge bezeichnet werden. Nach diesem Maasse gemessen erscheint die

1) H. Rubens, Wied. Ann. 51. p. 381. 1894.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 50. p. 409. 1893; 51. p. 1. 1894.

3) H. Rubens u. B. Snow, Wied. Ann. 46. p. 529. 1892.

Intensität dieser langwelligen Banden viel stärker, als diejenige der anderen Banden bei kürzeren Wellenlängen (l. c. p. 36).<sup>1)</sup>

Zweitens theile ich das vollständige Absorptionsspectrum des flüssigen Wassers hierunter mit, d. h. derjenigen Absorptionen, die bei verschieden dicken Wasserschichten in dem meinen Apparaten zugänglichen Spectralbezirke auftreten. Dieses Spectrum hat aus dem Grunde Interesse, weil das entsprechende Spectrum des gasförmigen Wassers nunmehr für sehr weit auseinanderliegende Tempereturgrenzen bekannt ist. Beide Spectren dürften für die Kenntniss der Absorption unserer Erdatmosphäre von erheblicher Bedeutung sein.

#### Das langwellige Wassergasspectrum.

Es finden sich erstens in einer zahlenmässigen Zusammenstellung und zweitens Fig. 1 Taf. II die folgenden Spectren:

1. Das Absorptionsspectrum des Wasserdampfes von 100° C. in 7 cm dicker Schicht und von dem Druck einer Atmosphäre. Die Versuchsanordnung unterschied sich von der l. c. p. 11 angegebenen dadurch, dass 1. der Dampfstrom etwas stärker und 2. die Bolometerempfindlichkeit grösser gewählt war. Die Curve 1a der Fig. 1 und der Tabelle stellt das beobachtete Absorptionsspectrum dar; Curve 1b gibt den ungefähren Verlauf der continuirlichen Energiecurve (Eisenblechcylinder über einem Argandbrenner) vor der Absorption wieder. Curve 1c stellt die Absorption in Procenten dar, wie sie aus den Curven 1a und 1b berechnet wird.

2. Das Emissionsspectrum des Wasserdampfes von 500 bis 600° C. von Atmosphärendruck und von 7 cm Schichtdicke (Curve 2). Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie die l. c. p. 35 beschriebene, nur war der Wasserdampfstrom etwas stärker, und ferner hatte die Röhre eine höhere Temperatur (Rothgluth), war dagegen besser justirt, sodass sie ohne Gaszufuhr keine höhere Energiecurve ergab, als bei dem früheren Versuch (l. c. Fig. 10 Curve 2), während die Intensität der Emission des Wassergases in dem neuen Spectrum ca. dreimal höher wurde.

3. Das Spectrum des entleuchteten Bunsenbrenners (Curve 3).

1) Mit l. c. bezeichne ich im Folgenden meine zweite Abhandlung Wied. Ann. 51. p. 1. 1894.



Es unterscheidet sich von dem früher <sup>1)</sup> wiedergegebenen Spectrum des Bunsenbrenners nur durch eine höhere Bolometerempfindlichkeit.

Die Bolometerempfindlichkeit war für die Curve 3 ebenso hoch, wie für die Curve 2. Infolge der grösseren Schichtdicke ist Curve 2 dreimal so hoch geworden, trotzdem sie einer Temperatur von höchstens 600° C. entspricht gegen 1470° C. der Curve 3.

Jede der wiedergegebenen Curven ist das Resultat mehrerer unabhängig von einander beobachteten Curven. Zwischen  $\delta = 24^\circ 30'$  und  $29^\circ$  finden sich in keiner dieser Curven Discontinuitäten, welche meiner Meinung nach noch als Beobachtungsfehler anzusehen wären. Den Verlauf der Curven bei noch grösserer Wellenlänge theile ich nur mit, um zu zeigen, dass auch dort noch Discontinuitäten vorhanden sind. Ihre genaue Untersuchung würde eine neue und schwierige Aufgabe sein.

Minimal- ablenkung	1a Absorption 100°	2 Emission ca. 600°	3 Bunsen- flamme
22° 15'	7,8	1,0	1,0
20	8,9	0,6	1,1
25	10,0	0,6	1,2
30	10,7	0,5	1,2
35	11,0	1,5	1,6
40	12,0	1,8	1,7
45	13,2	1,5	1,4
50	14,6	1,6	1,5
55	16,4	1,5	1,6
23° 0	18,1	0,6	1,8
5	19,0	1,3	2,1
10	20,1	1,5	2,1
15	21,3	1,7	1,8
20	23,3	1,5	1,9
25	25,8	1,1	2,3
30	27,7	1,9	3,0
35	29,7	1,6	3,4
40	32,2	1,8	3,9
45	34,4	2,4	4,1
50	36,8	2,1	3,8
55	38,5	1,5	4,7
24° 0	41,0	3,3	5,1
5	44,7	5,3	6,1
10	47,7	5,9	7,2
15	50,2	6,2	8,0
20	52,7	7,8	9,5
25	54,7	8,6	10,2
30	57,5	10,8	11,0

1) F. Paschen, Wied. Ann. 50. p. 426. 1893. (Fig. 6, Curve 1.)

Minimal- ablenkung	Absorption 100°		2. Emission ca. 600° mm	3. Bunsen- flamme mm
	1 a mm	1 c Proc.		
24° 35	61,2	7,3	14,2	12,6
40	64,8	6,9	17,0	14,0
45	68,6	5,8	18,4	15,7
50	71,6	5,8	21,0	17,3
55	74,0	7,0	23,7	18,4
25° 0	76,0	8,7	28,7	20,0
3	77,0	9,8	36,4	22,2
6	77,2	11,7	46,7	25,2
9	78,7	12,2	48,7	26,0
12	81,7	11,4	46,0	24,6
15	81,8	10,7	47,2	24,6
18	83,3	13,9	56,3	27,9
21	86,2	12,5	59,0	29,6
24	90,2	10,2	55,2	28,6
27	91,9	10,4	54,6	27,9
30	90,7	13,3	65,1	28,1
33	88,0	17,8	84,7	31,7
36	89,9	17,7	95,3	33,9
39	96,2	14,0	88,9	33,2
42	96,0	16,0	89,7	32,5
45	91,7	21,8	96,6	33,8
48	92,9	22,2	101,8	36,8
51	98,9	19,0	99,0	36,5
54	99,9	19,6	104,2	35,5
57	97,7	23,0	111,8	36,0
26° 0	92,4	28,7	117,7	35,2
3	89,4	32,1	131,0	38,0
6	90,2	32,8	137,2	40,0
9	87,7	35,9	138,7	39,3
12	81,7	41,5	139,6	39,0
15	82,2	42,3	143,2	40,6
18	86,2	40,6	150,9	43,8
21	86,8	41,1	159,8	45,8
24	84,0	43,9	164,0	46,9
27	81,4	46,5	161,8	46,9
30	83,8	45,9	158,7	47,2
33	84,6	46,3	160,8	49,2
36	81,6	49,1	170,7	53,3
39	75,4	53,8	181,6	59,2
42	66,7	59,8	189,2	64,2
45	69,7	58,6	189,2	65,3
48	70,2	58,4	193,5	64,6
51	65,0	62,6	200,5	66,2
54	56,0	68,4	213,1	71,4
57	49,8	75,7	228,0	77,4
27° 0	37,2	79,6	244,7	75,3
3	33,7	81,8	246,0	67,2
6	33,6	82,2	239,8	58,2
9	36,6	81,0	224,0	50,0
12	48,2	77,9	196,0	40,0

Minimal- ablenkung	Absorption 100°		2. Emission ca. 600° mm	3. Bunsen- flamme mm
	1 a mm	1 c Proc.		
27° 15'	60,3	69,7	161,0	27,5
18	80,0	60,5	130,0	19,7
21	110,0	46,5	98,0	17,6
24	143,2	31,5	77,0	17,7
27	146,0	31,3	78,5	19,8
30	136,9	36,6	96,2	21,5
33	125,0	43,1	112,5	21,8
36	108,5	51,1	129,0	23,3
39	95,3	57,8	150,0	26,6
42	89,4	61,0	172,0	29,4
45	82,6	64,4	196,0	32,0
48	76,0	67,8	222	34,5
51	73,0	69,6	240	39,5
54	77,0	68,4	255	45,5
57	84,0	66,3	263	50,2
28° 0	90,4	64,4	280	55,3
3	98,5	61,9	289	60,1
6	109,0	58,5	296	64,0
9	124,0	53,8	299	68,0
12	143,0	47,8	300	72,4
15	162,6	41,7	294	77,7
18	182,0	36,1	283,5	82,1
21	200,5	30,9	270	86,7
24	218,4	26,2	248	89,8
27	238,2	21,1	228	89,8
30	251,6	18,5	205,5	88,8
33	266,3	15,2	191,0	90,2
36	281,4	11,9	178,8	90,7
39	296 0	8,8	161,0	92,7
42	311,4	6,1	140,0	97,7
45	326,6	3,4	122,0	104,4
48	342,0	0,4	107,4	112,2
51	350,2	0	96,0	128,0
54	358,8	0	85,0	151,2
57	366,7	0	76,7	177,0
28° 0	376,0	0	70,0	218,0

Von 28° 33' an beginnt im Spectrum der Bunsenflamme bereits das CO<sub>2</sub>-Maximum, welches cet. par ca. 2 m hoch würde. Das (hier fortgelassene) H<sub>2</sub>O-Maximum bei  $\delta = 30^\circ 28'$  der Curve 2 wurde 580 mm hoch beobachtet.

Wenn auch die neuen Spectren bedeutend schärfer sind, als die früher von mir wiedergegebenen, so sind doch an der Liste der grösseren und kleineren Erhebungen innerhalb der Banden nur geringfügige Correctionen anzubringen, wie ein Vergleich der folgenden Zusammenstellung dieser Erhebungen

mit derjenigen l. c. p. 227 lehrt, die dortigen Angaben unter „Absorption 100“ beziehen sich auf eine Schichtdicke von 33 cm, hier auf eine solche von 7 cm. Deshalb ist die Absorption hier geringer. Die beigefügten Wellenlängenangaben sind nach der neuen Dispersionscurve berechnet, vgl. p. 225.

## Maximum I

von  $\delta = 24^\circ$  ( $8,76 \mu$ ) bis  $\delta = 27^\circ 26'$  ( $6,31 \mu$ ).

Bunsenbrenner			Emission ca. $600^\circ$			Absorption $700^\circ$		
$\delta$	$\mu$	Intens. mm	$\delta$	$\mu$	Intens. mm	$\delta$	$\mu$	Intens. Proc.
24° 38'	8,370	13,7	24° 38'	8,370	16,7	24° 30'	8,450	8,0
			(24 54)	(8,20)	(22,3) <sup>1)</sup>			
25 8	8,040	26,0	25 8	8,04	49	25 8	8,04	12,5
25 21	7,894	29,4	25 20,5	7,897	59	25 19	7,915	14,0
25 35,8	7,721	33,8	25 36	7,718	95,5	25 34,3	7,738	18,1
24 49,0	7,568	37,0	25 48	7,580	101,5	25 47	7,593	22,6
25 57,3	7,467	36,0 <sup>2)</sup>	25 57	7,471	112,0 <sup>2)</sup>	26 3,5	7,394	32,4
26 6	7,362	40,0	26 6	7,362	137	26 14	7,263	42,4
26 23	7,154	46,8	26 24,5	7,135	164,2	26 27	7,104	46,7
26 44	6,883	65,3	26 42	6,907	189,2	26 42	6,907	59,7
26 58	6,697	78,2	27 2,7	6,635	246,1	27 5,5	6,598	82,3
(27 8	6,566	8)	(27 8)	(6,566) <sup>1)</sup>				

## Maximum II

von  $\delta = 27^\circ 26'$  ( $6,310 \mu$ ) bis  $29^\circ$  ( $4,795 \mu$ ).

Bunsenbrenner			Emission ca. $600^\circ$			Absorption $100^\circ$		
$\delta$	$\mu$	Intens. mm	$\delta$	$\mu$	Intens. mm	$\delta$	$\mu$	Intens. Proc.
27° 29'	6,270	schwache Knicke	27° 30'	6,254	schwache Knicke	27° 39'	6,125 <sup>2)</sup>	schwach
27 43	6,067		27 42	6,080				
28 2	5,780		28 2	5,780				
28 25,5	5,396	190,3	28 11	5,636	300,5	27 51,3	5,945	69,7
			28 38	5,188	schwach	28 34	5,260	schwach

Die höchsten Erhebungen in den zwei Maximen der drei Spectren liegen an erheblich verschiedener Stelle. Sie rücken mit steigender Temperatur von einander fort, wie folgende Zusammenstellung lehrt.

1) Sehr schwaches Maximum als eben bemerkbarer Knick der Energiecurve.

2) Schwächeres Maximum als Knick der Energiecurve.

Temperatur	Lage der höchsten Stelle im			
	Maximum I		Maximum II	
	$\delta$	$\mu$	$\delta$	$\mu$
Knallgasflamme	—	—	28° 29'	5,340
Bunsenflamme 1470°	26° 58'	6,697	28 25,5	5,396
1000°	27 0	6,670	28 23	5,430
ca. 600°	27 2,7	6,635	28 11	5,636
100°	27 5,5	6,598	27 51,3	5,945
17° Gas	27 6,5	6,586	27 48	5,992 <sup>1)</sup>
17° flüssig	—	—	27 40	6,110

Eine Verschiebung des Intensitätsmaximum mit steigen-der Temperatur nach kurzen Wellen, wie die Bande II zeigt, ist bei einem *breitem* Maximum, welches einer nahezu unendlich dicken Gasschicht entspricht, aus demselben Grunde zu erwarten, aus dem sie im Spectrum eines festen Körpers auftritt. Bei höherer Temperatur wächst nämlich die Intensität der kürzeren Wellenlängen im Russpectrum schneller mit der Temperatur, als die der längeren Wellen. . Andererseits müssen die Ordinaten eines Temperaturemissionsmaximum, welches von einer unendlich dicken Gasschicht ausgestrahlt wird, zu den entsprechenden Ordinaten des Russpectrum immer in einem festen Verhältniss stehen, vorausgesetzt, dass die Form des Maximum sich nicht aus anderen Gründen mit der Temperatur verändert. . Sind solche anderen Gründe nicht vorhanden, und messen wir die Intensität durch das Verhältniss der Intensität zu derjenigen des Russes gleicher Temperatur und Wellenlänge, so muss die Bande bei allen Temperaturen die gleiche Form und die gleiche Lage ihres Maximum zeigen, wie wir es an den Banden im sichtbaren Gebiete gewohnt sind.

Das Maximum II entspricht einer Wasserdampfschicht die sich bereits wie eine nahezu unendlich dicke Schicht verhält (vgl. l. c. p. 35). Sobald demnach die Abhängigkeit der Intensität der beteiligten verschiedenen Wellenlängen des Russ-

1) Es sind indessen deutlich in *allen Energiecurven* zwei getrennte Absorptionsminima des Wasserdampfes der Luft zu sehen, eins bei 26° 42' (6,082), ein zweites bei 27° 52' (5,932). 27° 48' entspricht der Mitte der ganzen Bande.

spectrum von der Temperatur bekannt sein wird, wird man die Intensitäten dieser Banden nach dem rationellen Maasse messen und entscheiden können, ob die starke Verschiebung des Maximum II noch andere Gründe hat; d. h. ob auch bei ihr die aus dem sichtbaren Spectralgebiet bekannte Eigenschaft einer Bande nicht vorhanden ist, dass die Intensitätsverhältnisse der Linien in der Bande immer dieselben sind. Die Verschiebung der Intensitätsverhältnisse mit der Temperatur in anderen von mir genauer untersuchten Banden der Kohlensäure und des Wassergases findet gerade im entgegengesetzten Sinne statt, hat also sicher andere Gründe. Dies Verhalten muss nach meinen Untersuchungen als eine charakteristische Eigenschaft der Temperaturemission dieser Gase angesehen werden.

#### Das Absorptionsspectrum des flüssigen Wassers.

Hr. W. H. Julius <sup>1)</sup> hat das ultraroth Absorptionsspectrum erstens einer 0,17 mm dicken Wasserschicht aufgenommen, zweitens einer 0,04 mm dicken Schicht wässriger NaCl-Lösung. Er findet im ersten Spectrum drei Absorptionsstreifen, einen unscharfen bei ca.  $3\mu$ , und 2 nur soeben als Knicke bemerkbare bei  $1,4$  und  $1,9\mu$ . Sie liegen alle in der Nähe von Banden des Wassergases. Das zweite Spectrum ist bedeutend schärfer und zeigt ausser den genannten noch zwei weitere Streifen: einen bei  $5\mu$ , einen zweiten bei  $7,2\mu$ . Beide coincidiren nicht mit den von mir gefundenen langwelligen Wassergasbanden. Man kann aber bei diesem Spectrum nicht wissen, ob und wie weit es durch die im Wasser gelösten Kochsalzmoleküle modificirt ist. Diese Moleküle sind ja in Lösung zum grossen Theil der electrolytischen Dissociation unterworfen, d. h. sie verhalten sich in vieler Beziehung nicht mehr wie Moleküle der Verbindung, und wir können nicht wissen, ob die Diathermanität der Natriumchloridverbindung auch eine Eigenschaft ihrer electrolytisch dissociirten Moleküle ist.

Das Absorptionsspectrum einer  $\frac{1}{60}$  mm dicken Wasserschicht, welches ich l. c. p. 229 beschrieb, zeigt nur bei  $2,9\mu$  einen

1) W. H. Julius, die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Berlin, L. Simion. p. 67. 1890; Verh. d. Verein z. Bef. d. Gasverbf. 1893. p. 232.



sehr starken und bei ca.  $6,1\mu$  (nach der neuen Dispersionscurve p. 225) einen zweiten breiteren Absorptionsstreifen. Diese beiden Absorptionsstreifen liegen in der Nähe von solchen des Wassergases. Bei  $5\mu$  ist eine eben bemerkbare Einbuchtung der Energiecurve vorhanden. Die von mir dort benutzte Anordnung der dünnen Glasplättchen erlaubte nicht, dickere Wasserschichten herzustellen.

Statt der Glasplatten habe ich nunmehr zwei plane Fluoritplatten<sup>1)</sup> aufeinander gelegt und in einen niedrigen Trog mit Wasser gestellt, so dass das Wasser capillar in dem Zwischenraum zwischen den Platten in die Höhe stieg. Die Fluoritplatten mit dem dazwischen befindlichen Wasser standen vor dem Spalt. Kleine Stückchen von mikroskopischem Deckglase verschiedener Dicke hielten die Fluoritplatten in verschiedener Entfernung voneinander und bestimmten so die Dicke der Wasserschicht. Diese Glasstückchen befanden sich an den Rändern zwischen den Fluoritplatten, so dass sie selber nicht mit absorbirten.

Der Vortheil dieser Anordnung gegenüber der früher benutzten beruht darin, dass man so die Dicken der Wasserschicht innerhalb der für den hier untersuchten Spectralbezirk passenden Grenzen variiren konnte; zweitens wurden bei der Anwendung von Fluorit die längeren Wellen nicht mehr so stark durch die Träger der Wasserschicht absorbirt.

Als Energiequelle diente ein durch den electrischen Strom erhitztes, berustes Platinblech von ca.  $450^{\circ}\text{C}$ .

Die mit dieser Anordnung aufgenommenen Absorptionsspectra finden sich auf Fig. 2. Die Curve 1 entstand, als kein Wasser zwischen den Platten war<sup>2)</sup>; Curve 2, als die Platten ohne Glasstückchen aufeinander gelegt wurden. Die Wasserschicht hatte dann eine Dicke von 0,01 bis 0,02 mm: d. h. ungefähr dieselbe Dicke, wie in meinem früher mitgetheilten Versuche l. c. p. 229. Die Curve 3 ist das Absorptionsspectrum einer Schicht, die mindestens 0,03 mm dick war, da Glasstückchen von dieser Dicke die Fluoritplatten auseinander hielten. Bei der Curve 4 bestimmten Glasstückchen von 0,08 mm

1) Die eine dieser Platten verdanke ich wieder der Freundlichkeit der Firma Zeiss in Jena.

2) Zu den Discontinuitäten vgl. l. c. p. 4.

Dicke die Dicke der Wasserschicht. Um auch die von Julius angegebenen kurzwelligen Banden, für welche die beschriebene Anordnung ungünstig war, zu erhalten, habe ich noch die Absorption einer ca. 1,7 mm dicken Wasserschicht bestimmt, die sich in einem gläsernen Absorptionstroge befand. Als Energiequelle diente dabei eine kleine gelbglühende Glühlampe. Diese Bestimmung geschah in der bekannten Weise, dass der Ausschlag der Strahlung ohne Absorption verglichen wurde mit dem Ausschlage der Strahlung, welche das Absorptionsgefäß durchsetzt hatte. Eine geeignete Vorrichtung brachte dazu das Absorptionsgefäß immer wieder in genau die gleiche Lage vor dem Spalte. Fig. 3, Curve 1 stellt so in Procenten den Lichtverlust dar, den die Strahlung durch Einschieben des leeren Absorptionssgefäßes erfuhr; Curve 2 andererseits den Lichtverlust, wenn das Absorptionsgefäß mit destillirtem Wasser von 1,7 mm Dicke und 17° C. gefüllt war. Da die Absorption dieser Wasserschicht bereits bei solchen Wellenlängen eine fast vollständige war, bei denen das Absorptionsgefäß allein erst im Ganzen 40 Proc., d. h. ca. 13 Proc. Lichtverlust mehr verursachte, als im sichtbaren Gebiet, rechtfertigte sich die Benutzung von Glas und Glühlampen für den vorliegenden Zweck.

Die folgende Zusammenstellung enthält die Lage der Banden in Minimalablenkungen und Wellenlängen (vgl p. 225). Die Julius'schen Bestimmungen füge ich ein.

#### Absorptionsbanden des flüssigen Wassers.

Schichtdicke mm			
0,01—0,02	27° 40'	(29° 3') <sup>1)</sup>	30° 22,5 ... δ
	6,110	(4,733)	2,868 ... μ
0,03	27° 40'	29° 3,5'	30° 20,5 ... δ
	6,110	4,723	2,922 ... μ
0,04 NaCl (Julius) }	7,2?	4,99	3,00; 1,0; 1,42 ... μ
0,08	27° 40'	29° 6'	30° 18,8' ... δ
	6,110	4,674	2,975 ... μ
0,17 (Julius) }			{ 3 bis über 20;
			{ 1,9; 1,42 ... μ
1,7			30° 48' 31' 1' ... δ
			1,96 1,419 ... μ

1) Als Knick der Energiecurve.

Die beiden Maxima für die Schichtdicke 1,7 mm Fig. 3, Curve 2 betrachte ich als übergelagert über die continuirliche (vgl. unten) Absorption, deren ungefähren Verlauf die gestrichelte Linie angibt. Die Maxima der zwei Banden liegen alsdann da, wo die Tangente die Banden berührt, welche der Tangente an die Curve der continuirlichen Absorption senkrecht darunter parallel läuft (vgl. p. 228). Die höchsten Punkte dieser Maxima wären  $30^{\circ} 45'$  ( $2,10 \mu$ ) und  $30^{\circ} 59,0'$  ( $1,512$ ). Hier ist die Dispersion des Fluorits geringer, sodass erhebliche Abweichungen in den Wellenlängen eintreten, je nachdem man diese Maxima als selbständige Erhebungen auffasst oder nicht. Ich halte das erstere für das Wahrscheinlichere.

Das von Julius dargestellte Absorptionsspectrum der wässerigen NaCl-Lösung enthält, abgesehen von der bei  $7,2 \mu$  angegebenen Bande, alle die von mir gefundenen Banden. In der Darstellung dieses Spectrums hat daher Julius die Priorität vor mir, in dem Nachweise, dass dies Banden des Wassers allein sind, aber nicht. Bei  $7,2 \mu$  ist nach meinen Messungen kein Absorptionsstreif vorhanden, wohl aber bei  $6,11 \mu$ . Die Julius'sche Wellenlängenangabe würde sogar noch grösser, wenn man die neuerdings von Rubens u. Snow<sup>1)</sup> bestimmte Dispersionscurve des Steinsalzes statt der geradlinig extrapolierten Langley's der Berechnung zu Grunde legen würde. Bei  $6,11 \mu$  führt die Julius'sche Curve kein Absorptionsmaximum.

Die angegebenen Banden verbreitern sich theilweise erheblich und nach beiden Seiten verschieden stark mit wachsender Schichtdicke. Aber diese Verbreiterung ist nicht so stark, dass durch sie allein der Umstand erklärbar wäre, dass bei wachsender Schichtdicke erst die langen und dann immer kürzere Wellenlängen des Spectrum verlöschen.

Ausser der beschriebenen discontinuirlichen Absorption findet sich vielmehr noch eine allgemeine oder continuirliche Absorption, die bei langen Wellenlängen stärker ist, als bei kurzen, und welche um so weiter nach kürzeren Wellenlängen reicht, je dicker die Wasserschicht ist. Diese continuirliche Absorption bewirkt in der Gegend von  $\delta = 27^{\circ}$  ( $6,67 \mu$ ) bereits

1) H. Rubens und B. Snow, Wied. Ann. 46. p. 529. 1892.

bei der dünnsten Wasserschicht eine Schwächung der Intensität um ca. 40 Proc., bei der Wasserschicht von 0,03 mm Dicke eine solche von 84 Proc. Durch eine 0,08 mm dicke Wasserschicht tritt fast keine Energie dieser Wellenlänge mehr hindurch. Eine 1,7 mm dicke Wasserschicht macht dem Spectrum bereits bei  $30^{\circ} 35'$  ( $2,46 \mu$ ) eine Ende. Noch dickere Wasserschichten löschen auch dies Spectrum aus, sodass nur der kurzwellige Spectralbezirk übrig bleibt, für den mein Apparat unzweckmässig ist. Dies Spectrum ist von Abney und Festing<sup>1)</sup> mit erheblicher Genauigkeit festgelegt. Auch bezüglich dieser allgemeinen Absorption fügen sich die beiden Spectra von Julius den meinen gut ein. Die Schicht von 0,17 mm lässt z. B. jenseits  $4,7 \mu$  keine erhebliche Strahlung mehr durch.

Ein Vergleich der Spectra des flüssigen und gasförmigen Wassers zeigt, dass die starken Banden bei 1,4, 1,9, 2,6 und  $6,1 \mu$  in beiden Spectren vorhanden sind, wenn auch mit ihren Maximas sämmtlich nicht genau an gleicher Stelle. An grösseren Unterschieden sind folgende vorhanden: 1. Im Spectrum des flüssigen Wassers findet sich eine breite Bande, welche erst bei dicken Wasserschichten stärker hervortritt, und welche im Spectrum des gasförmigen Wassers nicht erhalten ist. Sie liegt bei  $4,7 \mu$  nach meinen und bei  $4,99 \mu$  nach den Messungen von Julius. Ich halte es nicht für ausgeschlossen, dass sie auch im Spectrum des gasförmigen Wassers bei dickeren Dampfschichten auftritt.

Dagegen findet sich im flüssigen Wasser *sicher nicht* die mehrfach gezackte starke und charakteristische Bande des Wassergases, die von  $\delta = 24^{\circ}$  bis  $27^{\circ} 26'$  reicht (von  $6,31 \mu$  bis  $8,76 \mu$ ). Diese Bande hätte nicht übersehen werden können. Das flüssige Wasser hat in diesem Spectralbezirke keine selective, sondern nur eine allgemeine continuirliche Absorption, infolge deren bei dicken Wasserschichten das Spectrum hier ausgelöscht wird.

Der allgemeine Character der Spectren des flüssigen und gasförmigen Aggregatzustandes zeigt in zweierlei Hinsicht Unterschiede: 1. Im flüssigen Aggregatzustande findet eine starke

1) Abney und Festing, Phil. Trans. 172. p. 887. 1881.

und oft unsymmetrische Verbreiterung der Absorptionsbanden mit wachsender Schichtdicke statt, während hiervon beim gasförmigen Aggregatzustande trotz erheblicher Variirung der Schichtdicke nichts beobachtet wurde (vgl. hierzu auch l. c. p. 33). 2. Im flüssigen Aggregatzustande tritt eine allgemeine continuirliche Absorption auf, während im gasförmigen nur ein discontinuirliches Absorptions- und Emissionsspectrum erhalten ist, aber kein Anzeichen einer continuirlichen darüber gelagerten Absorption und Emission. Ich habe l. c. p. 32 nachgewiesen, dass die  $\text{CO}_2$  selbst in dickeren Schichten keine continuirliche Absorption ausserhalb ihrer Absorptionsstreifen besitzt.

**Eine Vergleichung der von mir untersuchten Bolometrischen Gitterspectra mit dem Prismenspectrum.**

In einem früheren Aufsatze<sup>1)</sup> habe ich im Energiespectrum des Gitters starke Discontinuitäten nachgewiesen, welche von Eigenthümlichkeiten der Gitterfurchen herrühren. Ich habe seitdem nachgewiesen, dass die Kohlensäure und der Wasserdampf der Zimmerluft genügen, um in jedem Spectrum die ultrarothenen Absorptionsstreifen dieser Gase zum Vorschein zu bringen. Die bei den Gitterbeobachtungen von der Strahlung durchsetzte Luftschicht war meistens ca. 1 m lang, bisweilen auch 2 m. Es müssen also auch in meinen Gitterspectren diese Absorptionsstreifen vorhanden sein.

Eine Vergleichung der Discontinuitäten der verschiedenen von mir durchgemessenen Gitterspectra untereinander ergab in der That, dass einzelne in den meisten Spectren beobachtet waren. Es sind dies nicht die starken Discontinuitäten im Gitterspectrum, sondern nur verhältnissmässig geringe Minima<sup>2)</sup> deren

1) F. Paschen, Wied. Ann. 48. p. 272, 1894.

2) Die Wasserdampfminima im Gitterspectrum sind aus drei Gründen nur schwach: 1. In dem Bereiche dieser Spectra (bis  $3\ \mu$ ) sind nur relativ schwache Wasserbanden vorhanden; 2. die Banden des Prismenspectrum erscheinen bei der grösseren Dispersion des Gitters in einzelne Banden aufgelöst; 3. die Gitterbeobachtungen sind im Winter bei geringerer Feuchtigkeit gemacht, die Prismenbeobachtungen im Frühling, Sommer und Herbst bei grösserem Feuchtigkeitsgehalt der Zimmerluft. Im Winter angestellte Beobachtungen ergaben die Wasserdampfminima im Prismenspectrum geringer als im Sommer.

genaue Durchmessung ich mir damals nicht angelegen sein liess. Infolge dessen ist es nicht mehr möglich, ihre Lage so genau zu ermitteln, wie es hätte geschehen können, wenn ich ihre Bedeutung damals gekannt hätte. Es erscheint weiter nicht verwunderlich, wenn einzelne nicht sehr breite und ziemlich schwache Minima in einzelnen Spectren ganz übersehen sind.

Als Minima, welche den verschiedenen Gitterspectren gemeinsam sind, finde ich nach meinen Originalcurven die folgenden:

Gitter	Bande I	Bande II	Bande III
Rowland-G. des Hannoverschen Institutes	1,36 1,46	1,87 (1,91)	2,58 2,67 2,77 $\mu$
Silbergitter No- bert V (Quincke) 2 Seiten	1,33 1,47 1,36	1,87 1,84 1,91	2,55 2,77 $\mu$ 2,60 2,77 „
Silbergitter Nobert IX (Quincke)	1,37 1,47	1,8—1,9	2,61 2,68 2,76 (CO <sub>2</sub> Min. v. 4,15—4,39 Max. 4,245)
Rowland-G. des Heidelberger Instituts	1,35 (1,42) <sup>1)</sup>	1,84 1,87 1,91	2,62 2,68 (2,715) 2,768 $\mu$
Emissionsmaxima d. Bunsenflamme im Spectrum d. letzten Gitters	1,348 1,424	1,803 1,86 1,966	2,51 2,70 (2,73; 2,777) 2,81; 2,834; 2,867 $\mu$ etc.

Es sind dies in der That Absorptionsstreifen, welche da liegen, wo im Prismenspectrum Wassergas- und CO<sub>2</sub>-Banden auftreten.

Mit dem Rowland'schen Gitter des Heidelberger Institutes, dessen Spectrum ausser diesen Minimen nur noch ein starkes Minimum zeigte, welches bei 1,52 lag und auf die Furchenwirkung zurückzuführen ist, habe ich ausserdem das Spectrum einer nichtleuchtenden Bunsenflamme aufgenommen.<sup>2)</sup> Die

1) Die eingeklammerten Wellenlängen beziehen sich auf schwache Minima, die meistens nur als Knicke auftreten.

2) F. Paschen Wied. Ann. 50. p. 432. 1893. In Fig. 8 dieser Arbeit findet sich eine Copie dieses Spectrum in 2,5 mal kleinerem Massstabe, als es erhalten ist. Die Beobachtungspunkte lagen an den interessanten Stellen um 0,005 bis 0,01  $\mu$  auseinander, während auf den Bolometerstreif ein Spectralbezirk von ca. 0,01  $\mu$  fiel.



Emissionsmaxima dieses Spectrum finden sich in obiger Zusammenstellung in der Reihe unter den Minimen, welche in dem continuirlichen Spectrum dieses Gitters als Banden der Zimmerluft vorhanden sind. Beachtet man nun das Resultat der Prismenuntersuchungen, dass ausser den starken Emissionsmaximen der Bunsenflamme jedenfalls keine erhebliche continuirliche Strahlung von ihr emittirt wird, (wie auch ausserhalb der Absorptionsstreifen keine nachweisbare continuirliche Absorption bei diesen Gasen auftritt), so kann offenbar das Gitter nur von denjenigen Wellenlängen dieses Spectrums Energie reflectiren, wo diese Maxima liegen d. h. zur Untersuchung von solchen stark discontinuirlichen Spectren in der Emission muss das Gitter brauchbar sein. Das von dem Gitter wiedergegebene Spectrum der Bunsenflamme wird also im Grossen und Ganzen richtig sein, wenn es auch möglich ist, dass die Form der Emissionsmaxima nicht ganz richtig erscheint. Die richtige Form oder die Energievertheilung innerhalb des Maximum würde man erst aus der Untersuchung dieser Maxima mit verschiedenen Gittern erhalten können.

Es ist hiernach wahrscheinlich, dass die im Prismenspectrum des Bunsenbrenners als eine Bande gefundene Wassergasbande bei  $1,38 \mu^1$  aus zwei Banden besteht, einer von  $1,33$  bis  $1,37 \mu$  Maximum  $1,35 \mu$  und einer zweiten von  $1,37$  bis  $1,5 \mu$  Maximum bei  $1,42 \mu$ . Ebenso besteht die bei  $1,83 \mu$  gefundene Wassergasbande aus drei Banden mit den Wellenlängen  $\mu$ ; 1. von  $1,75$  bis  $1,827$ ; *Max.*  $1,803$ ; 2. von  $1,827$  bis  $1,91$ ; *Max.*  $1,86$ ; 3. von  $1,91$  bis  $2,1$ ; *Max.*  $1,966$ ; die Wassergas- und  $\text{CO}_2$ -Bande bei  $2,77$  hat wieder drei einzelne Erhebungen. 1. von  $2,42$  bis  $2,61$ ; *Max.*  $2,51$ ; 2. von  $2,61$  bis  $2,77$ ; *Max.*  $2,70$ ; 3. von  $2,77$  bis  $3,1$ . Diese letzte hat zahlreiche Erhebungen, von denen einzelne in der Tabelle aufgeführt sind. Die Hauptenergie liegt etwa bei  $2,84 \mu$ .

Die einzelnen Banden, in welche die Banden des Prismenspectrum aufgelöst erscheinen, sind wieder mit Knicken, Ecken und kleineren Erhebungen versehen, die nicht auf Beobachtungsfehlern beruhen und ein Aussehen haben, welches zu der Er-

1) Diese Wellenlängenangaben beruhen auf der neuen Dispersionscurve (p. 125).

wartung berechtigt, dass sie sich bei noch grösserer Dispersion wieder in einzelne Erhebungen auflösen lassen werden, die nunmehr wohl bald als Linien zu bezeichnen wären. Discontinuitäten verursacht durch Eigenthümlichkeiten der Gitterfurchen würden dann immer weniger von Belang werden, da sich ja die Gitter für Linienspectra stets bewährt haben. Man könnte natürlich auch solche Besorgnisse endgültig beseitigen, wenn man dasselbe Spectrum mit einem zweiten Gitter aufnimmt.

Die Minima des Wassergases von Zimmertemperatur stimmen auch in den Gitterspectren in einigen Fällen nicht mit den Maximen der Bunsenflamme überein. Es geht nicht an, auf Grund des bisher vorliegenden lückenhaften Beobachtungsmateriales hieraus Schlüsse zu ziehen. Auch ist die Genauigkeit, mit der im Gitterspectrum die Absorptionsminima erhalten sind, nicht mit derjenigen zu vergleichen, mit der die Emissionsmaxima der Bunsenflamme in diesem Spectrum gezeichnet sind.

Es ist aber darauf hinzuweisen, dass es mit Hilfe der bei diesen Gittern erreichbaren Dispersion und Schärfe und mit solchen Bolometern, wie ich sie benutzt habe, möglich sein wird, über das Wesen dieser Banden und besonders der von mir beobachteten höchst auffälligen Verschiebung der Intensitätsverhältnisse innerhalb der Emissionsstellen Aufschlüsse zu erlangen.

Nach dem vorliegenden Beobachtungsmaterial scheint mir die Interpretation sachgemäss, dass diese Banden aus zahllosen Linien oder mehreren einzelnen Banden bestehen, die bei verschiedenen Temperaturen aus Emissionsgründen verschiedene Intensitätsverhältnisse zeigen.

**Die Correction früherer Wellenlängenangaben nach der neuen Dispersionscurve des Fluorits.**

Hr. Rubens hat in seiner neuen Arbeit gezeigt, dass Briot's Dispersionsformel mit Constanten, die aus dem sichtbaren und ersten ultrarotheren Spectrum abgeleitet sind, seine Beobachtungen bis  $6,48 \mu$  in so genügender Weise wiedergiebt, dass auch eine Extrapolation nach längeren Wellen erlaubt sein wird. Die Formel lautet:

$$\frac{1}{n^2} = a + b l^{-2} + c l^2 + d l^{-4}$$

$l = \lambda/n$ ;  $\lambda$  ist die Wellenlänge in  $\mu$ ,  $n$  der Brechungsexponent. Die Constanten sind von Carvallo<sup>1)</sup> aus dem sichtbaren und ersten ultrarothern Spectrum bestimmt zu:

$$\begin{aligned} a &= + 0,490335 & b &= - 0,000713835 \\ c &= + 0,001584 & c &= - 0,000001042- \end{aligned}$$

Ich nehme daher an, dass die Formel mit diesen Constanten richtig ist, berechne nach ihr die zu den Wellenlängen  $\mu$  gehörigen Brechungsindices  $n$  und aus ihnen die für mein Prisma giltigen Minimalablenkungen  $\delta$ , die in folgender Tabelle zusammen gestellt sein mögen:

## Dispersion des Fluorits.

$\mu$ 0,656	0,807	0,850	0,896	0,950	1,009
$\delta$ 31° 29,4'	31° 20,0'	31° 18,1'	31° 16,1'	31° 13,6'	31° 11,6'
$n$ 1,4326	1,4306	1,4302	1,4298	1,4294	1,4290
$\mu$ 1,076	1,152	1,240	1,345	1,466	1,613
$\delta$ 31° 9,7'	31° 7,7'	31° 5,3'	31° 2,8'	30° 59,9'	30° 56,9'
$n$ 1,4286	1,4282	1,4277	1,4272	1,4266	1,4260
$\mu$ 1,792	1,981	2,02	2,30	2,48	2,66
$\delta$ 30° 52,5'	30° 47,6'	30° 47,1'	30° 39,8'	30° 34,4'	30° 29,1'
$n$ 1,4251	1,4242	1,4240	1,4225	1,4214	1,4203
$\mu$ 2,69	2,93	3,22	3,56	3,70	3,92
$\delta$ 30° 28,1'	30° 20,3'	30° 10,4'	29° 56,9'	29° 52,1'	29° 42,4'
$n$ 1,4201	1,4185	1,4165	1,4137	1,4127	1,4107
$\mu$ 4,10	4,28	4,52	4,71	4,94	5,18
$\delta$ 29° 34,6'	29° 25,9'	29° 13,3'	29° 4,2'	28° 52,1'	28° 38,7'
$n$ 1,4091	1,4073	1,4047	1,4028	1,4003	1,3975
$\mu$ 5,52	5,70	6,02	6,25	6,48	6,75
$\delta$ 28° 18,1'	28° 7,1'	27° 46,0'	27° 30,3'	27° 14,2'	26° 54,1'
$n$ 1,3932	1,3909	1,3865	1,3832	1,3798	1,3756
$\mu$ 7,00	7,25	7,50	7,75	8,00	8,25
$\delta$ 26° 35,1'	25° 15,2'	25° 54,7'	25° 33,5'	25° 11,6'	24° 49,0'
$n$ 1,3715	1,3673	1,3630	1,3585	1,3538	1,3489
$\mu$ 8,50	8,75	9,00	9,25	9,50	9,75
$\delta$ 24° 25,6'	24° 1,6'	23° 36,8'	23° 11,3'	22° 44,4'	22° 18,1'
$n$ 1,3439	1,3387	1,3333	1,3278	1,3219	1,3162
$\mu$ 10,00	10,25	10,50	11,0		
$\delta$ 21° 50,5'	21° 22,1'	20° 52,9'	19° 52,4'		
$n$ 1,3101 <sup>2)</sup>	1,3039	1,2974	1,2840		

Von 2,6  $\mu$  an gibt die neue Dispersionscurve wesentlich andere Werthe, als die früheren Bestimmungen von Rubens

1) Carvallo, Compt. rend. 116. p. 1189. 1893.

2) Rubens gibt hier versehentlich den Brechungsexponenten 1,2951 an.

und Snow. Bei einer Minimalablenkung von  $27^{\circ}5'$  ergibt sich jetzt eine Wellenlänge von  $6,605 \mu$ , während nach der früheren Bestimmung hier die Wellenlänge  $8,07 \mu$  lag.

In Folge dieser Abweichungen bei langen Wellen sind meine *sämmtlichen früheren Angaben über grössere Wellenlängen als  $2,6 \mu$  unrichtig*. Nach der Uebereinstimmung, die Hr. Rubens nun mit *zwei verschiedenen Gittern* erhalten hat, ist es andererseits einigermaassen wahrscheinlich, dass die neuen Zahlen nicht mehr erheblich unrichtig sind.

Im Folgenden finden sich die Wellenlängen der Spectren der Kohlensäure und des Wassergases verzeichnet, soweit sie nicht p. 214 angegeben sind. Die vergleichbaren Zahlen anderer Beobachter finden sich dabei und zwar bedeuten: J. W. H. Julius, Å. Ångström und L. Langley (Absorptionsbanden des Langley'schen Sonnenspectrum). Die langen Wellen des Wassergasspectrum vgl. p. 214, das Spectrum des flüssigen Wassers p. 218.

#### Kohlensäurespectrum.

Haupterhebung	für	Maximum bei		
		$\delta$	$\mu$	$\mu$
von $29^{\circ}0'$ bis $29^{\circ}40'$	die Bunsenflamme	$29^{\circ}21,2'$	4,366	4,32 J.
" 4,79 " 3,98 $\mu$	über $1000^{\circ}$	$29^{\circ}21,8$	4,359	
	600 $^{\circ}$	$29^{\circ}24,5$	4,305	
	17 $^{\circ}$	$29^{\circ}28,2$	4,233	4,6 L.
				4,36 Å.
kleinere Erhebung				
von $30^{\circ}19'$ bis $30^{\circ}40'$	17 $^{\circ}$ {	trocken	$30^{\circ}29'$	2,662
" 2,97 " 2,29 $\mu$		ungetrocknet	30 30	2,621
				2,70 Å.

#### Wassergasspectrum.

starke Erhebung	für	Maximum bei		
		$\delta$	$\mu$	$\mu$
von $30^{\circ}10'$ bis $30^{\circ}43'$	Knallgasflamme <sup>1)</sup>	$30^{\circ}26,0'$	2,756	2,67 J.
" 3,23 " 2,17 $\mu$	Bunsenflamme <sup>1)</sup>	30 25,5	2,774	
	über $1000^{\circ}$	30 26,0	2,756	
	500 $^{\circ}$	30 29	2,662	
	100 $^{\circ}$	30 30,8'	2,599	2,64 L.
kleinere Erhebung				
von $30^{\circ}43'$ bis $30^{\circ}56'$	Knallgasflamme	30 52,0	1,812	1,83 L.
" 2,17 " 1,65 $\mu$	Bunsenflamme	30 51,5	1,831	
	über $1000^{\circ}$	30 51,0	1,851	
" 30 $^{\circ}56$ " 31 $^{\circ}10'$	Knallgasflamme	31 3	1,837	1,4 L.
" 1,65 " 1,07 $\mu$	Bunsenflamme	31 2	1,878	
	über $1000^{\circ}$	31 2	1,878	

1) l. c. p. 16.

## Anhang I.

Schliesslich habe ich zu den Bemerkungen, welche Hr. Rubens am Schlusse seiner letzten Arbeit<sup>1)</sup> über einen Satz in meiner früheren Arbeit macht, Folgendes zu sagen:

Nachdem ich in dieser Arbeit<sup>2)</sup> die theoretisch richtige Construction zur Bestimmung des Maximum der Absorption gegeben, sprach ich von gewissen Vereinfachungen dieser Construction, welche nur geringe Fehler brächten, und erwähnte dabei, dass Hr. Rubens in seiner ersten Arbeit die charakteristischen höchsten und tiefsten Stellen des Interferenzspectrums nach einer theoretisch nicht ganz richtigen, praktisch aber wohl genügend genauen Methode bestimmt habe, welche ebenfalls eine Vereinfachung der von mir angegebenen richtigen Construction ist.

Dieser Satz bezieht sich *nur auf die erste Arbeit* des Hrn. Rubens und nicht auf die Arbeit der Hrn. Rubens und Snow, in der eine andere Methode benutzt wird, von der es nicht ohne weiteres ersichtlich war, dass sie eine Vereinfachung meiner Methode ist und darum von mir an jener Stelle nicht mit erwähnt ist. Hr. Rubens gibt nunmehr den Beweis für die theoretische Richtigkeit dieser zweiten Methode und hält sie für den Fall des Interferenzspectrums für praktisch brauchbarer, als die von mir angegebene Methode. Es mag das richtig sein, wenn auch bei der Construction der äusseren und inneren tangirenden Energiecurven die Willkür bisweilen zu wenig ausgeschlossen erscheint.

Die von mir angegebene Methode ist nicht nur in dem speciellen Falle der Absorptionsminima theoretisch richtig, sondern in allen denjenigen Fällen, wo es sich um die Bestimmung der tiefsten und höchsten Punkte von Discontinuitäten handelt, die sich in oder über einem continuirlichen Energiespectrum befinden, und deren Ordinaten proportional der Intensität der betreffenden Wellenlängen des continuirlichen Spectrums sind. Dies ist der Fall bei Absorptions- und Interferenzerscheinungen.

1) H. Rubens, Wied. Ann. 51. p. 392. 1894.

2) F. Paschen l. c. p. 8.

Lagert sich aber z. B. über den an- oder absteigenden Ast eines Emissionsmaximums ein anderes, von dem ersten unabhängiges, so tritt natürlich an Stelle der von mir angegebenen Tangentenconstruction die von Hrn. Rubens in seiner ersten Arbeit benutzte Construction der parallelen Tangenten als theoretisch richtige Construction zur Bestimmung des höchsten Punktes dieses zweiten übergelagerten Maximums. Diese Construction habe ich z. B. benutzt zur Bestimmung der höchsten Punkte der über die allgemeine Absorption übergelagerten Absorptionsstreifen bei  $1,42\ \mu$  und  $1,96\ \mu$  im Absorptionsspectrum des flüssigen Wassers (vgl. p. 219).

#### Anhang II.

Nach dem Abschluss der vorstehenden Abhandlung erschien eine Notiz<sup>1)</sup> von Hrn. E. Pringsheim: „Bemerkungen zu Hrn. Paschen's Abhandlung: „Ueber die Emission erhitzter Gase“. Ich werde die Behauptungen des Hrn. Pringsheim einzeln im Folgenden besprechen.

#### I.

Hr. Pringsheim behauptet, dass er in seinen Arbeiten<sup>2)</sup> immer nur das Aussenden des *Linien-spectrums* gasförmiger Elemente gemeint habe, aber nicht das des *Bandenspectrums*. Ich hätte seine nur für das Linien-spectrum gültige Ansicht *willkürlich extrapolirt*.

Hierauf habe ich zu erwidern, dass Hr. Pringsheim in seinen Arbeiten nichts darüber gesagt hat, was für Spectra er meine. In seiner ersten Arbeit wirft er als Fragen für seine Untersuchung die zwei folgenden auf: 1. „Haben Gase die Fähigkeit, durch blosse Temperaturerhöhung leuchtend zu werden? 2. Können wir gasförmige Lichtquellen herstellen, welche den Bedingungen des Kirchhoff'schen Gesetzes genügen?“

Nirgends gibt Hr. Pringsheim eine Einschränkung dieser allgemeinen Fragestellung. Als Resultat seiner Untersuchungen verneint Hr. Pringsheim diese allgemein gehaltenen Fragen, indem er am Schlusse seiner ersten Arbeit sagt: „Es gibt

1) E. Pringsheim, Wied. Ann. 51. p. 441. 1894.

2) E. Pringsheim, Wied. Ann. 45. p. 428. 1892 und 49. p. 347. 1893.



keine gasförmige Lichtquelle, welche den Bedingungen des Kirchhoff'schen Gesetzes genügt. 2. Die Annahme, dass Gase durch blosse Temperaturerhöhung leuchten können, ist eine weder aus experimentellen noch aus theoretischen Gründen nothwendige Hypothese.“

Bereits Hrn. H. Ebert<sup>1)</sup> schien der Schluss des Hrn. Pringsheim in dieser Allgemeinheit zu weitgehend, da die Wärmestrahlung der Gase zeige, dass jedenfalls kein principieller Grund dagegen spreche, dass auch Strahlen kürzerer Periode durch genügende Temperatursteigerung in genügender Menge ausgesandt würden.

Aber Hr. Pringsheim hat in seiner ersten Arbeit in einer nicht misszuverstehenden Weise ausgesprochen, dass auch die *Wärmestrahlung der Gase*, welche von Hrn. Julius und R. v. Helmholtz beobachtet sei, *nur von dem chemischen Process abzuhängen scheine*. Dort hat Hr. Pringsheim noch keinen solchen Unterschied zwischen dem „*Leuchten*“ und dieser „*Strahlung*“ gemacht, wie er ihn jetzt aufstellt. Wenn Hr. Pringsheim jetzt den Satz schreibt: „Daran schloss sich die weitere Frage, ob Gase überhaupt die Eigenschaft haben, durch blosse Temperaturerhöhung zur Emission von *Lichtstrahlen* veranlasst zu werden; dass die oben genannten Gase *Wärmestrahlen* infolge ihrer Temperatur aussenden, das hat Siemens . . . angenommen“, so könnte es fast so scheinen, als ob Hr. Pringsheim wieder den alten Unterschied zwischen Wärme-, Licht- und actinischen Strahlen aufstellen will.

In der zweiten Arbeit des Hrn. Pringsheim p. 364 findet sich sogar die folgende Aeusserung bezüglich der festen und flüssigen Körper: „Die Analogie mit den festen und flüssigen Körpern, bei denen die Lichtemission anscheinend lediglich durch die Temperatur bedingt ist, kann nichts beweisen, weil schon der vollständige Gegensatz zwischen dem Charakter der Gasspectra und dem continuirlichen Spectrum der festen Körper und Flüssigkeiten auf einen grundsätzlichen Unterschied in dem Mechanismus des Leuchtens hinweist.“

Das Wort „*anscheinend*“ soll doch nicht etwa heissen, dass auch für die continuirlichen Spectren ausser der Tem-

1) H. Ebert, Wied. Ann. 49. p. 635, Anm. 1. 1893.

peratur noch andere Ursachen (abgesehen natürlich von den Phosphoreszenzerscheinungen) für diese Emission möglich seien?

Der zweite Theil des citirten Satzes sagt klar und deutlich, dass Hr. Pringsheim die discontinuirliche Emission der Gase gemeint hat im Gegensatz zu der continuirlichen fester und flüssiger Körper.

Einen Unterschied zwischen dem Linien- und Bandenspectrum von Gasen in der fraglichen Beziehung stellt Hr. Pringsheim erst jetzt auf.

Die Antwort auf die erste Behauptung der Bemerkungen des Hrn. Pringsheim kann nach dem Dargelegten nicht anders lauten, als dass es möglich ist, dass Hr. Pringsheim bei der Aufstellung seiner früheren Behauptungen vorzugsweise an das Linienspectrum gedacht habe. Gesagt hat er es aber nirgends. Vielmehr finden sich genügend Stellen in seinen Abhandlungen, aus denen hervorgeht, dass Hr. Pringsheim jede charakteristische Emission der Gase und besonders auch die Emission der Kohlensäure und des Wasserdampfes der Flammen gemeint hat im Gegensatz zu der Emission der festen Körper.

Ich muss demnach erstens mich dagegen verwahren, dass ich ihm eine andere Anschauung untergelegt habe, die Hr. Pringsheim nie ausgesprochen habe. Ich muss zweitens constatiren, dass Hr. Pringsheim seine frühere Ansicht erheblich modificirt hat, indem er jetzt nur noch das Linienspectrum für seine Hypothese in Anspruch nimmt, dagegen das Bandenspectrum bereits ausgeschlossen hat und z. B. die ultrarothten Spectra der Flammen hat fallen lassen.

## II.

Die zweite Bemerkung des Hrn. Pringsheim gegen meine Arbeit besagt: „Es hätte gar kein Zweifel darüber bestehen können, dass Kohlensäure und Wasserdampf durch blosse Erhitzung das von Julius bei Flammen gefundene Spectrum emittiren. Dass sei eine Thatsache, an deren Richtigkeit von vornherein niemand zweifeln konnte. Meine in dieser Richtung angestellten Bemühungen könnten demnach für die Beurtheilung des Problems der Temperaturemission der Gase keine neuen Gesichtspunkte liefern.“

Darauf ist zu erwidern, dass nach der von Hrn. Pringsheim in seinen zwei Abhandlungen niedergelegten Anschauung dies Verhalten von Kohlensäure und Wasserdampf nicht zu erwarten war. Sagt Hr. Pringsheim doch dort, dass die Strahlung der Flammen nur von dem chemischen Process abzuhängen scheine (p. 429, erste Arbeit). Die vorliegenden Beobachtungen von Tyndall, Magnus, Röntgen, Julius und Ångström, nach denen Hrn. Pringsheim jetzt die von mir nachgewiesene Thatsache als selbstverständlich erscheint, lagen bereits zur Zeit der ersten Abhandlung des Hrn. Pringsheim vor. Hr. Pringsheim hat dort diesen selbstverständlichen Schluss nicht gezogen und behauptet dort von dieser Emission noch das gerade Gegentheil. Der allgemeine Satz des Hrn. Pringsheim: „Es gibt keine gasförmige Lichtquelle, welche den Bedingungen des Kirchhoff'schen Gesetzes genügt“, wäre wohl etwas anders ausgefallen, wenn Hr. Pringsheim den jetzt so selbstverständlich erscheinenden Schluss gezogen hätte.

### III.

Hr. Pringsheim behauptet, die von Hrn. W. H. Julius und mir dargestellten Emissionsspectra der Kohlensäure und des Wasserdampfes seien überhaupt keine discontinuirlichen Spectren. Sie seien keine charakteristischen Gasspectren, sondern entsprächen vollständig den continuirlichen Spectren fester und flüssiger Körper. Es wäre allerdings möglich, zu behaupten, dass diese Spectren Bandenspectra seien, welche sich bei genauerer Untersuchung in Linien auflösen lassen würden. Aber diese Behauptung liesse sich vorläufig nicht beweisen, und es sei keine Aussicht vorhanden, dass die von mir angewendete Methode diesen Beweis jemals liefern könne.

Hierzu muss ich bemerken, dass erstens bereits vor dieser Bemerkung des Hrn. Pringsheim die Auflösung mehrerer der fraglichen Spectralerhebungen in einzelne, getrennte Banden gelungen war; dies konnte Hr. Pringsheim indessen nicht wissen; denn die Gründe dafür finden sich erst in der vorstehenden Arbeit p. 213. Die bei dieser Zerlegung erhaltenen einzelnen Banden sind immer noch relativ breite Bänder, die sich über mehrere 100 Å.-E. erstrecken. Indessen ist an der citirten Stelle der vorstehenden Arbeit gezeigt, dass zweitens

eine weitere Zerlegung dieser Banden wahrscheinlich ist und mit meinen Hilfsmitteln nicht unmöglich erscheint.

Aber, selbst wenn diese Auflösung einiger Erhebungen in einzelne Banden nicht vorläge, könnte man Hr. Pringsheim nicht zustimmen, dass diese ultrarothten Spectren von Kohlensäure und Wasserdampf nicht discontinuirliche und nicht charakteristische Gasspectra sind, dass sie mehr Aehnlichkeit mit continuirlichen Spectren fester und flüssiger Körper haben, als mit den sonst bekannten Bandenspectren gasförmiger strahlender Energiequellen. Das kann doch wohl kaum ein continuirliches Spectrum genannt werden, in dem die strahlende Energie innerhalb Spectralbezirke, die nur etwa  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{20}$  des ganzen verfügbaren Spectrum ausmachen, zweimal von Null bis zu erheblichen Werthen ansteigt, um zweimal wieder bis zum Verschwinden abzunehmen, wie bei der Kohlensäure. Ferner finden sich im Spectrum des Wasserdampfes zwei kleinere und drei Haupterhebungen, von denen eine wieder zahlreiche kleine Maxima besitzt. Würde nicht z. B. das von Kayser und Runge als Normalspectrum benutzte Eisenspectrum bolometrisch mit breitem Spalt aufgenommen sich ebenso über das ganze sichtbare Gebiet erstrecken? Glühende feste Körper haben dagegen ein Spectrum, in dem bei allen Wellenlängen erhebliche Energie vorhanden ist, und nirgends derartige Discontinuitäten. Die Energievertheilung zeigt vielmehr im Allgemeinen (d. h. abgesehen von Phosphorescenzerscheinungen) nur ein einziges Intensitätsmaximum.

Hr. Pringsheim führt die Absorptionsspectra der festen und flüssigen Körper in dünnen Schichten, sowie das Absorptionsspectrum des Blutfarbstoffes als ganz analoge Spectren an, wie die der  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Zunächst ist zu bemerken, dass diese Spectra ganz andere sind, als diejenigen, welche dicke Schichten fester Körper emittiren und absorbiren. Während nur die letzteren als continuirliche zu bezeichnen sind, kann man die ersteren nicht anders als discontinuirlich nennen. Sie sind weiter mit ihren Discontinuitäten charakteristisch für den Körper. Ein Unterschied zwischen den Spectren der  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und diesen Absorptionsspectren besteht darin, dass sich zu der selectiven und für den festen oder flüssigen Körper charakteristischen Absorption der letzten Spectren eine erheb-

liche continuirliche Absorption gesellt, welche mit der Vergrößerung der Schichtdicke ausserordentlich schnell zunimmt und bald eine totale d. h. continuirliche Absorption herbeiführt (vgl. d. Spectrum d. flüssigen Wassers p. 220). Bei den Spectren der Gase  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ist ausser der charakteristischen discontinuirlichen Emission oder Absorption dieser Gase selbst bei grosser Schichtdicke keine continuirliche Emission oder Absorption von mir bemerkt. Doch ist dieser Unterschied wohl nur ein quantitativer und von der Dichte des Gases abhängiger.

Die grösste Aehnlichkeit haben die Spectra der Gase  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit Bandenspectren, wie z. B. der Vergleich des von mir mit dem Gitter gefundenen Spectrum der Bunsenflamme (die Banden bei 1,4, 1,8 und 2,7  $\mu$ ) mit dem Bandenspectrum des Kohlebogens lehrt, welches Hr. B. W. Snow <sup>1)</sup> bolometrisch aufgenommen hat.

Aber selbst wenn Hr. Pringsheim den Beweis lieferte, dass die beregten Erhebungen in den Spectren der  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bei grösserer Dispersion nicht in einzelne Banden zerfielen, so würde man doch diese Spectra als discontinuirliche und mit ihrem Discontinuitäten charakteristische Gasspectra ansehen müssen.

#### IV.

An sonstigen, mehr nebensächlichen Ausstellungen des Hrn. Pringsheim an meiner Arbeit sind die folgenden zu nennen:

1. Meinem Schluss, dass es nicht möglich sei, noch eine Dissociation im gewöhnlichen Sinne anzunehmen, wenn  $\text{CO}_2$  nur mit Platin von  $120^\circ$  in Berührung kommt, scheint Hrn. Pringsheim jede Beweiskraft zu fehlen, da die spectralanalytische Methode zum Nachweise jener Dissociation (vorausgesetzt nämlich, dass die beobachtete Emission nur durch die Dissociation entsteht) eben viel empfindlicher sei, als die von V. Meyer benutzte, nach der bei  $1700^\circ$  erst eben spurenweise Dissociation nachzuweisen ist. Wenn die Dissociation bei  $842^\circ$  einen Ausschlag von 566 Theilen giebt, so wäre nicht einzusehen, warum nicht bei  $114^\circ$  ein Ausschlag von 3 Scalentheilen erhalten werden soll. Vom Standpunkt der Dissociationshypothese sei

1) B. W. Snow, Wied. Ann. 47. p. 208. 1892. Fig. 3, Taf. III.

kein anderer Verlauf zu erwarten, als der von mir gefundene. Indessen will Hr. Pringsheim nicht behaupten, dass diese Hypothese selbst begründet ist.

Hierzu möchte ich nur bemerken, dass man ja auf Grund thermodynamischer Betrachtungen und des Gesetzes der Massenwirkung den Dissociationsgrad der Kohlensäure für alle Temperaturen und Drucke berechnen kann (aus der bekannten Dissociation für eine Temperatur und einen Druck und aus der ebenfalls bekannten Wärmetönung, welche der Gleichung  $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{CO}$  entspricht.<sup>1)</sup> Man findet, dass bei 1 Atm. Druck bei 1000° 0,06 Proc.  $\text{CO}_2$  dissociirt sind, bei 100° C. aber dann nur etwa  $10^{-20}$  Proc., Wenn ich demnach bei 100° 3 mm Auschlag erhalte, müsste ich *et. par.* bei 1000° den Auschlag  $1,8 \cdot 10^{19}$  mm erhalten, d. h. es ist im Gegensatz zu der Behauptung des Hrn. Pringsheim auf Grund der Dissociationshypothese ein ganz anderer Verlauf, als der von mir gefundene zu erwarten.

2. Es soll nach Hrn. Pringsheim die Thatsache, dass im Spectrum der Bunsenflamme das von Ångström beobachtete Absorptionsmaximum des Methans nicht als Emissionsmaximum auftritt, und dass ferner im Spectrum der Chlorknallgasflamme das Spectrum des Cl nicht vorhanden ist, nicht im Einklang stehen mit meiner Angabe, dass die Emission von sehr hoch (ca. 1200°) erhitzter  $\text{CO}_2$  ca.  $\frac{3}{4}$  so hoch ist, wie die entsprechende in der Bunsenflamme. Auch soll diese Angabe mit Thatsachen, die R. v. Helmholtz gefunden hat, nicht im Einklang stehen.

Wenn das Verhalten der Gase Methan und Chlor in den bezeichneten Flammen gegen meine Angabe beweisend sein soll, müsste erst nachgewiesen werden, dass diese Gase vor ihrer chemischen Umsetzung in der Flamme eine so hohe Temperatur haben, dass ihr Emissionsmaximum im Spectrum der Flamme hätte erscheinen müssen. Die Temperatur im inneren Flammenkegel ist sehr gering. Einige hundert Grade kühler als die Flamme, ist das Gas nicht mehr in der Lage, eine mit den  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Maximen vergleichbare Strahlung auszusenden. Besteht das Chlor- und Methangas noch als solches

1) Vgl. Le Chatelier, Zeitschr. Phys. Chem. 2. p. 782. 1898 und W. Nernst, Theoret. Chem. p. 357 und p. 522. 1893.



in der Verbrennungszone oder in einer Zone, wo die Temperatur so hoch ist, dass das Spectrum dieser Gase hätte erhalten werden müssen?

Der Vergleich der Strahlungsintensität des  $1200^{\circ}$  heissen  $\text{CO}_2$ -Stromes mit derjenigen der Bunsenflamme ist kein exacter. Ich habe ihn auch nicht als solchen angegeben. Erstens ist es schwierig, die in beiden Fällen strahlende  $\text{CO}_2$ -Menge zu bestimmen, zweitens ist die Temperatur des  $\text{CO}_2$ -Stromes schwer zu messen, drittens ist die Temperaturfunction unbekannt, vermittelt deren für die betrachtete Wellenlänge der Vergleich der beiden Fälle möglich wird. Ich habe statt dessen später die Intensität der  $\text{CO}_2$ -Emission und Absorption nach dem Kirchhoff'schen Gesetze mit der Emission des Russes gleicher Temperatur und Wellenlänge verglichen und bin dabei zu demselben Resultat gekommen, welches nach den Angaben in meiner ersten Arbeit schon wahrscheinlich ist, dass nämlich auch für die Emission der in der Flamme gegenwärtigen gasförmigen Verbrennungsproducte keine andere Ursache anzunehmen nöthig sei, als allein die Temperatur ihrer Molecüle.

Es lässt sich indessen leicht überschlagen, dass das angegebene Intensitätsverhältniss der beiden Strahlungen auf Grund der „Dissociationshypothese“ nicht vorhanden sein kann, sondern für die „Temperaturhypothese“ spricht. Der  $\text{CO}_2$ -Strom von  $1200^{\circ}\text{C}$  und 2 bis 3 mm Dicke giebt den Ausschlag 3, wenn die Bunsenflamme bei nahe gleicher scheinbarer Breite (vom Spalt aus gesehen) denjenigen 4 giebt. Der  $\text{CO}_2$ -Strom absorbirt kalt 55 Proc. von der Wellenlänge des Maximums der  $\text{CO}_2$ -Bande (vgl. l. c. p. 34). Ich nehme diese Absorption auch bei  $1200^{\circ}$  an. Die Bunsenflamme absorbirt an derselben Spectralstelle 32,3 Proc. (vgl. l. c. p. 45). Die Division der Strahlungsintensität durch die Absorption ergiebt die Strahlungsintensität einer  $\infty$  dicken Schicht (vgl. l. c. p. 45).

Eine  $\infty$  dicke Schicht  $\text{CO}_2$  von  $1200^{\circ}$  strahlt danach die Wellenlänge des  $\text{CO}_2$ -Maximum mit der Intensität 0,441 mm aus, wenn eine  $\infty$  dicke Schicht entleuchteter Bunsenflammen für dieselbe Spectralstelle den Ausschlag 1 giebt. — Nach meinen Untersuchungen über die Gesamtemission des Platins gibt Platin von  $1200^{\circ}$  den Ausschlag 1485 mm, wenn Platin von  $1470^{\circ}$  denjenigen 3693 gibt (vgl. Wied. Ann. 49. p. 66. 1893).

Das Verhältniss ist 0,402:1, also nahe dasselbe, wie das der Gasemissionen beim obigen Versuche. — Dagegen beträgt der Dissociationsgrad der Kohlensäure bei 1200° und 1 Atm. 0,25 Proc., derjenige in der entleuchteten Bunsenflamme, wo ihr Partialdruck ca. 0,044 Atmosphären und ihre Temperatur 1470° ist, 2,3 Proc. (vgl. Le Chatelier, Zeitschr. Phys. Chem. 2. p. 784. 1888), d. h. auf Grund der „Dissociationshypothese“ wäre das Ausschlagsverhältniss 0,11:1 zu erwarten. (Der Partialdruck der  $\text{CO}_2$  in der nichtleuchtenden Bunsenflamme ist folgendermaassen geschätzt: die Absorption der Bunsenflamme beträgt (vgl. oben) für die Wellenlänge des  $\text{CO}_2$ -Maximum 32,3 Proc. Diese Absorption entspricht einer 1 mm dicken  $\text{CO}_2$ -Schicht von Atmosphärendruck (und Zimmertemperatur!). Da die Flamme selbst ca. 23 mm breit ist, folgt der Partialdruck  $\frac{1}{23}$  Atm.)

Die von R. v. Helmholtz gefundene Thatsache, dass durch Vorwärmen der zu verbrennenden Gase die Gesamtstrahlung der Flammen häufig sehr erheblich abnimmt, obwohl die Flammentemperatur bedeutend (?) in die Höhe geht, müsste wohl erst genauer untersucht werden, ehe sie gegen meine Ansicht angeführt werden kann. Die Wirkung des Vorwärmens scheint mir eine ziemlich complicirte zu sein. Andere Befunde von R. v. Helmholtz stimmen mit der von mir gefundenen und von Hrn. Pringsheim beanstandeten Thatsache, z. B. der, dass die Flammen bei Kohlensäurezufuhr stärker, als bei einer Mischung mit gleichviel Luft strahlen.

Ich bleibe bei meiner Behauptung, dass auch in den Flammen die Verbrennungsgase lediglich infolge ihrer Temperatur emittiren.

Alles in allem kann ich meine Ansicht nur dahin zusammenfassen, dass Hr. Pringsheim seine Anschauung auf Grund meiner Arbeit sehr geändert hat. Meine Versuche, welche sich u. a. gegen die alte Pringsheim'sche Anschauung richteten, haben erwiesen, dass es gasförmige Lichtquellen giebt, deren Energie das Kirchhoff'sche Gesetz befolgt. Es sind das vor der Hand nur Emissionen, die wahrscheinlich in einem Bandenspectrum bestehen. Hr. Pringsheim hat sich mit seiner Anschauung nunmehr auf die Linienspectren beschränkt.

Es wird schwer sein, Hrn. Pringsheim auch bezüglich

des Linienspectrum von der Möglichkeit einer Temperatur-emission zu überzeugen. Denn erstens werden für die Emission eines Linienspectrum höhere Temperaturen nöthig sein; zweitens nimmt Hr. Pringsheim ja, wenn er keinen bekannten chemischen Process angeben kann, einen noch unbekannten chemischen Vorgang an, der eben nur durch die ausserordentlich empfindliche Spectralreaction angezeigt werden soll. Schliesst man aber ein solches Verfahren als Cirkelschluss aus, so finden sich in den beiden Arbeiten des Hrn. Pringsheim wohl eine Reihe von Versuchen, welche für die Möglichkeit einer Temperaturemission von Linienspectren sprechen.

Im Gegensatz zu der Schlussbemerkung des Hrn. Pringsheim dürfte die Frage, ob die Temperatur allein genügt, die Gase zur Emission ihres charakteristischen Linien- oder Bandenspectrum zu bringen, für die Mechanik des Leuchtens von erheblichem Interesse sein, wenn sie auch für die practische Herstellung von Gasemissionen kürzerer (sichtbarer) Wellenlängen von untergeordneter Bedeutung sein mag.

Nach Abschluss dieser Erwiderung auf Hrn. Pringsheim's Bemerkungen erschien im Philos. Mag. ein Artikel von Hrn. Arthur Smithells über denselben Gegenstand.<sup>1)</sup> Hr. Smithells hat erstens Hrn. Pringsheim's Arbeiten ebenso verstanden, wie ich. Zweitens ist er meiner Meinung, dass Hr. Pringsheim seine Schlüsse nicht bewiesen hat. Auch sonst spricht Hr. Smithells bezüglich mehrerer Fragen genau dasselbe aus, was ich in meiner ersten Arbeit kürzer oder ausführlich besprochen habe. Hr. Smithells hat seine Anschauungen indessen mehr vom Standpunkt des Chemikers aus gewonnen.<sup>2)</sup>

Hannover, März 1894.

1) A. Smithells, The Luminosity of Gases. Philos. Mag. 37. p. 245. 1894.

2) In der Schlussbemerkung führt Hr. Smithells die nach Arrhenius mögliche electrolytische Dissociation der Salze in den Flammen als möglichen Grund für das Leuchten an. Ich möchte dazu bemerken, dass nach den Versuchen von Arrhenius die Leitfähigkeit der Salze in der Flamme proportional der Leuchtintensität ist. Wenn sich diese Beziehung bestätigt, ist die Vermuthung begründet, dass beide Erscheinungen dieselbe Ursache haben.

## 2. Ueber einige Methoden der Bestimmung von Schwingungszahlen höher Töne; von F. Melde.

Fortsetzung und Schluss.<sup>4)</sup>

19. Ich wende mich nun zur Darstellung einer dritten Methode der Bestimmung von Schwingungszahlen hoher Töne, welche Methode von den bis jetzt beschriebenen abweicht, aber das mit ihnen gemein hat, dass wiederum das Auge mithilft. Sie besteht darin, dass man die Transversal- oder Longitudinalschwingungen eines Körpers mit der fraglichen Schwingungszahl  $N$  überträgt auf einen Stab und diesen befähigt eine Transversalschwingung auszuführen, welche möglichst genau unisono mit der Schwingung  $N$  ist, die übertragen wird. Die Transversalschwingungen eines Stabes mit rechteckigen Querschnitt sind nämlich theoretisch und empirisch so genau untersucht, dass man aus der Zahl der Knotenlinien, welche durch aufgestreuten Sand auf ihm gebildet werden, sowie aus den Dimensionen, dem Elasticitätscoefficienten und dem specifischen Gewichte des Stabes die Schwingungszahl berechnen kann, womit, falls man sicher ist, dass diese Zahl wegen des Unisonos der Schwingungen mit der zu findenden Schwingungszahl  $N$  eines anderen Körpers übereinstimmt, auch diese gefunden ist.

Bei den Transversalschwingungen der Stäbe kommen nun verschiedene Arten der Unterstützung bzw. Befestigung vor. Für unseren jetzigen Zweck empfehlen sich von diesen verschiedenen Arten nur zwei, nämlich entweder so, dass der Stab an beiden Enden frei, oder so, dass er an einem Ende absolut fest am anderen frei ist. Das Mittel, welches man nun hat, um eine Oberschwingung eines Stabes unisono z. B. mit einer transversal schwingenden Gabel zu machen, besteht offenbar nur darin, dass man die Länge des beiderseits frei schwingenden bzw. des einseitig frei schwingenden Stabes successiv ändert. Da man hierbei aber bei einem beiderseits frei schwingenden Stabe dessen Länge nur durch Abschneiden verkürzen kann, während bei einem einseitig freien Stabe die Ver-

1) Nämlich von der Abhandlung Bd. 51 p. 696.

änderung bloß durch eine veränderte Einklemmung erzielt wird, und der einmal benutzte Stab seiner ganzen Länge nach unverändert bleibt, so leuchtet ein, dass ein beiderseits frei schwingender Stab sich weniger empfiehlt, auch schon aus dem Grunde, weil ein solcher lose auf Korkstücke etc. aufgelegt werden muss und somit ein leicht verschiebbares Ding ist, was für eine sonstige sichere Aufstellung wenig passt. Eine Figur wird nun den ganzen Zusammenhang klar stellen.

20. In dieser Fig. 1 stellt  $L$  einen Sandstein von 30 cm Länge, 11 cm Breite und 16 cm Höhe vor, in welchen eine starke Eisenklemme  $k$  eingegypst ist, um in ihr den Stab  $ss$  festzuklemmen. Der Sandstein liegt auf einer soliden Unterlage  $B$  (Tisch, Dreifussgestell) auf und kann auf dieser namentlich nach rechts und links in der Richtung des Stabes  $ss$  verschoben werden. Die auf ihre Schwingungszahl  $N$  zu untersuchende Gabel ist wiederum, wie bei der früheren vibroskopischen Methode in einem

starken Holzklotz  $K$  festgeschraubt, der seinerseits auf einer höherstehenden soliden Tischplatte befestigt wird. Die Gabel wird in der Richtung des Pfeils von

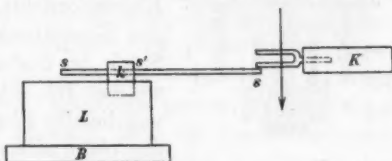


Fig. 1.

oben nach unten mittelst eines Violinbogens angestrichen. Die Uebertragung der Transversalschwingungen der Gabel auf den Stab geschieht durch ein Korkstückchen, welches am vorderen Ende des unteren Zinkens mit Kitt befestigt ist und welches nach unten keilförmig zugeschnitten ist. Der Stab selbst wird nicht etwa auch mittelst Kitt an diesem Korkstückchen und hiermit an der Gabel befestigt, sondern es liegt der Stab nur leise an dem Korkstückchen an.

Der weitere Versuch verläuft nun so: Nachdem ein anscheinend passendes Stück des Stabes als schwingendes Stück  $ss$  vorläufig gewählt und die Klemme  $k$  fest zugeschraubt ist, streut man feinkörnigen gut geschlemmten Sand in ganz geringer Menge auf den Stab und streicht die Gabel an. Aus dem Verhalten des Sandes erkennt man das weitere. Ordnet er sich nicht sofort in völlig geradlinigen Knotenlinien genau

senkrecht zur Längsrichtung des Stabes an, so ist das Unisono der Schwingungen von Gabel und Stab nicht oder noch nicht völlig erreicht. Man verlängert oder verkürzt sodann das Stück  $s's$ , klemmt wieder fest und streicht die Gabel wieder an, am besten, nachdem der frühere Sand entfernt und neuer aufgestreut wurde. So fährt man millimeterweise mit der Verlängerung oder auch Verkürzung des freien Theiles  $s's$  fort, bis man merkt, dass der Sand sich in regelmässigen Knotenlinien anordnen will. Dann ist man nicht weit vom Ziel. Denn vielleicht eine Verlängerung oder Verkürzung um ein Bruchtheil eines Millimeters bewirkt, dass beim Anstreichen augenblicklich eine völlig reguläre Knotenfigur sich einstellt. Das Unisono ist dann erreicht.

Zunächst muss nun erst noch die Klemme  $k$  näher beschrieben werden. Bei der Einklemmung von Stäben, Lamellen sind zwei Dinge zu beachten. Einmal nämlich muss die Klemmvorrichtung so sein, dass die beiden Klemmbacken mit ihrer nach dem Stück des Stabes gelegenen Fläche hin, welches frei schwingen soll, genau eine und dieselbe Ebene bilden, dass also z. B. der obere Klemmbacken nicht im mindesten gegen den unteren vor oder zurück steht. Denn ist eine Unregelmässigkeit am festen Ende des Stabes vorhanden, so fallen auch die Knoten nicht genau der Theorie entsprechend aus. Ferner muss die Klemme so eingerichtet sein,

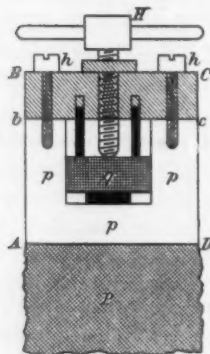


Fig. 2.

dass der Druck derselben auf den Stab der Quere nach möglichst durchweg derselbe ist. Denn ist letzteres nicht der Fall, so fallen die Knotenlinien namentlich nicht genau senkrecht zur Länge des Stabes aus sondern laufen schief, was übrigens auch dann eintreten kann, wenn das Unisono noch nicht genau erreicht ist. Eine Klemme, welche möglichst all diesen Anforderungen genügt, wurde nun von mir verwendet und soll sie durch die Fig. 2 näher charakterisirt werden. Der Theil der Klemmvorrichtung, welcher in den Sandstein eingegypst ist, zeigt sich in der Figur als der doppelt schief schraffierte Theil  $P$ . Der eigentliche freie Theil bildet einen Würfel  $ABCD$  mit einer



Seitenlänge gleich 44 mm. Dieser Würfel ist mit einem Loche durchsetzt, in welchem sich der obere Klemmbacken  $q$  verschieben lässt, indem er gleichzeitig durch zwei Führungsstifte — schwarz gezeichnet — eine sichere Führung erhält. Der untere Klemmbacken zeigt sich in  $p$ , und bildet dieser mit den senkrechten Stücken  $p$  das kontinuierliche Mittelstück des Klotzes. Auf dieses Mittelstück  $p$  ist dann durch vier starke Schrauben  $h$  ein Deckelstück  $b B C c$  aufgeschraubt, welches von der starken Schraube  $H$  durchsetzt wird, die offenbar dazu dient, auf den beweglichen Klemmbacken  $q$  zu wirken und zwischen diesem und dem unteren Klemmbacken  $p$  den Stab — schwarz gezeichnet — festzuklemmen. Um  $q$  an  $p$  genau in derselben Ebene liegend zu bekommen, müssen diese Theile zusammen abgeschliffen werden.

Was nun die zu verwendenden Stäbe anlangt, so leuchtet ein, dass dieselben nicht etwa schwere Stäbe sein dürfen, falls die Energie, die vom schwingenden Körper — also z. B. einer Stimmgabel mit kurzen Schenkeln — auf den Stab übertragen werden kann, nicht sehr gross ist. Ich besitze sechs derartige Stäbe, wie sie zu solchen Versuchen passen, nämlich zwei Stäbe aus hartgewalztem Messing, zwei aus englischem Gussstahl und zwei aus Eisen; bei jeder dieser drei Sorten hat einer der Stäbe eine Dicke gleich 2 mm, der andere eine solche gleich 1,5 mm, die Länge der Stäbe beträgt 320 mm, die Breite 10 mm. Die Herstellung solcher Stäbe mit durchweg genau gleicher Dicke und Breite lässt sich nicht etwa durch Feilen erreichen, sondern es muss dies durch eine Hobelmaschine erzielt werden. Eine Berliner Firma<sup>1)</sup> hatte die Stäbe geliefert und entsprachen dieselben vollkommen den gehegten Erwartungen.

21. Zunächst wurde die Methode auf ihre Brauchbarkeit geprüft und zu dem Ende eine Gabel mit bekannter Schwingungszahl  $N'$  nämlich 2048 verwendet. Als Stab galt ein Messingstab von 2 mm Dicke. Er lieferte nun bei einer frei schwingenden Länge von 178,0 mm haarscharf vier Knotenlinien und entsprach dieser sein 5. Oberton. Es musste demnach, da

$$N' = \frac{s^2 \cdot \pi \cdot h}{4 \cdot \sqrt{3} \cdot L^2} \sqrt{\frac{E \cdot g}{s}}$$

1) Lietzmann u. Krebs, Berlin C., Wallstr. 11. 12.



ist, in dieser Formel die Einstellung der numerischen Werthe erfolgen (vgl. m. „Akustik“ p. 140 und 145). Da der 5. Oberton in Betracht kommt, so muss

$$\varepsilon = \frac{2 \cdot 5 - 1}{2} = \frac{9}{2} = 4,5,$$

ferner  $h = 2$  mm,  $L = 178$  mm und  $g = 9810$  eingestellt werden. Der Elasticitätscoefficient mag zu 9000, das specifische Gewicht zu 8,4 angenommen werden. Die Ausrechnung ergibt:

$$N = 1879$$

und weicht dieses Resultat so viel von der Wirklichkeit ab, dass man sich bei ihm nicht beruhigen kann. Der Grund dieser grossen Abweichung liegt aber nicht etwa darin, dass die Methode an sich principiell unzulässig ist, sondern darin, dass in der Formel für  $N$  Grössen vorkommen, die als Unbekannte anzusehen sind. Diese Grössen sind  $E$  und  $s$ . Messing ist ein so variabel zusammengesetzter Körper, dass für ein bestimmtes Messing, wie es gerade einmal verwendet wird, der Elasticitätscoefficient als unbekannt zu betrachten ist. Ebenso ist  $s$ , falls man es nicht vorher genau bestimmt, unbekannt. Infolgedessen kann die Schwingungszahl unmittelbar nach einer theoretischen Formel nicht genau berechnet werden. Man verfährt dann so, dass man den Stab, sei es mit beiderseits freien Enden oder auch mit einem freien Ende, schwingen lässt und hierbei sucht, einen zweiten Ton mit einer auf anderem Wege möglichst genau zu bestimmender Tonhöhe herauszubringen, sodass hernach eine Combination von zwei Gleichungen möglich wird, wobei alle Constanten, bekannte wie unbekannte, herausfallen.

Nach dieser Methode wurde nun der oben bezeichnete Messingstab mit beiderseits freien Enden und zwar so in Schwingung versetzt, dass er seinen 3. Oberton hören liess, dessen Schwingungszahl sich mit einem Appunn'schen Zungen-sonometer leicht als 381,4 bestimmen liess. Die Formel für die Schwingungen bei beiderseits freien Enden verlangt beim 3. Oberton ein

$$\varepsilon = \frac{2 \cdot 3 + 1}{2} = 3,5.$$

Mithin besteht nun die Gleichung:

$$\frac{N'}{381,4} = \frac{4,5^2 \cdot 320^2}{3,5^2 \cdot 178^2},$$

wonach sich

$$N' = 2038$$

ergiebt, mit welchem Resultat man zufrieden sein kann.

Wählt man anstatt Messing ein Metall mit viel grösserem Elasticitätscoefficienten und eventuell noch kleinerem specifischem Gewicht, wie das vom Messing, so leuchtet mit Rücksicht auf die theoretische Formel ein, dass zur selben Ordnungszahl eines Obertones bei derselben Tonhöhe, wie bei Messing, eine wesentlich grössere Länge  $L$  gehören muss, d. h. dass für dasselbe  $N$  die Schwingungsfelder des Stabes länger werden, woraus sich ergibt, dass man bei sehr hohen Tönen ein Material des Stabes wählen könnte, welches die hervor gehobenen Eigenschaften dem Messing gegenüber besitzt. Ein solches Material ist *Gussstahl*. Auch mit einem Gussstahlstab wurde das vorausgehende Experiment wiederholt. Es lieferte beim einseitigen Einklemmen für die Gabel mit 2048 Schwingungen den 5. Oberton bei einer Länge von 213 mm und ferner bei beiderseits freier Schwingung den 3. Oberton mit 554,8 Schwingungen. Mithin ist

$$N' = 554,8 \frac{4,5^2 \cdot 320^2}{3,5^2 \cdot 213^2}$$

oder

$$N' = 2070,$$

welche Zahl von 2048 etwas mehr abweicht, wie das oben gefundene 2038.

22. Bevor ich nun Resultate, die nach der erläuterten Methode gewonnen wurden, aufführe, mögen erst noch einige weitere Bemerkungen über die äussere Handhabung der ganzen Methode Platz finden. Es wurde oben bemerkt, dass die Gabeln, deren Schwingungen sich auf die Stäbe übertragen sollen, mit dem Violinbogen angestrichen wurden. Dies geht nun sehr gut bei Gabeln bis zum sechsgestrichenen  $C^6$ ; darüber hinaus jedoch werden die Gabeln mit einem Korkstückchen gemäss der Fig. 6 (Bd. 51 p. 683) versehen und müssen dann, wie früher auseinander gesetzt wurde, mit einem nassen Glasstab angestrichen werden. Am besten kittet man das kleine Kork-

stückchen am *oberen* Zinken der horizontal liegenden Gabel an. Um das Anstreichen der Gabel zu ermöglichen, braucht man keineswegs den Glasstab vorher in das Wasser zu tauchen, sondern es genügt, mittelst eines kleinen Pinselchens nur das Korkstückchen nass zu machen. Hierbei sei jedoch bemerkt, dass sich zum Nassmachen des letzteren verdünnte Essigsäure besser empfiehlt als Wasser; sie befördert offenbar eine bessere Berührung des Glasstabes mit dem Korke und eine Unschädlichmachung von irgend welchen fettigen Stellen des Glasstabes, die jede Tonerzeugung unmöglich machen können. Das Anstreichen muss mit Kraft und mit Geschick erfolgen, indem man zunächst darauf achtet, dass der Glasstab vorn an der Gabel nicht abrutscht und auf das freie Ende des Stabes aufrifft, wodurch dieser verbogen werden könnte.

Das zweite kleine, nach unten zu keilförmig zugeschnittene Korkstückchen, welches in der Breite des Stabes vorn an der *unteren* Fläche des unteren Gabelzinkens aufgekittet wird, kann auch auf der oberen Fläche des *Stabes* mit der Schneide nach oben aufgekittet werden. Die Gabel ist dann, wenn sie mittelst des Violinbogens angestrichen wird, ganz frei von jeder Belastung oder trägt, falls man sie mit einem Glasstab anstreicht, nur das eine kleine Korkstückchen zum Zwecke des Anstreichens. Diese kleinen Korkmassen incl. einer kleinen Kittmasse bringen naturgemäss eine ganz kleine Veränderung der Schwingungszahlen der Gabeln bezw. des Stabes hervor, welche jedoch ohne Bedeutung ist und die ausserdem auch bei der Gabel, falls diese nicht zu hoch ist, durch Schwebungen ermittelt werden kann, vorausgesetzt, dass man immer noch eine zweite Gabel zur Disposition hat, die ohne Belastung zunächst mit der unbelasteten und dann mit der belasteten Gabel zusammen angeschlagen, Schwebungen liefert, aus denen man die Tonveränderung erkennen kann. So hatte ich z. B. zwei Gabeln für das  $C^4 = 2048$  Schwingungen, die eine entstammte einem Apparat, der sich im Besitze von A. Appunn, dem Sohne des verstorbenen G. Appunn in Hanau befindet. Es zeigte sich nun, dass die Belastung des  $C^4$  durch das zum Anstreichen mittelst des Glasstabes nöthige Korkstückchen eine Tonvertiefung um ca. 5 und durch das keilförmige Korkstückchen, welches die Uebertragung der Schwingungen auf den Stab be-

sorgte, eine Tonvertiefung um ca. 3 Schwingungen bewirkte. Bei dieser ganzen Belastung gab die Gabel also nicht 2048, sondern 2040 Schwingungen, welche Zahl der Schwingungen wir auch schon früher annahmen, wo die Gabel  $C^4$  ja auch als Vergleichsgabel benutzt wurde. Bezüglich des Aufklebens der kleinen Korkmassen sei bemerkt, dass man dies nicht wohl so machen darf, dass die Gabelzinken so stark erhitzt werden, bis Siegellack auf ihnen zu schmelzen beginnt, weil durch eine solche Erhitzung die Gabel immerhin *dauernd* in ihrer Schwingungszahl ein klein wenig verändert werden kann. Man entgeht dem einfach dadurch, dass man zunächst auf die Zinkenden ein klein wenig Schellackfirnis aufträgt, diesen trocken werden lässt und dann das Aufkitten der Korkstückchen mittelst einer ganz geringen weniger heissen Wachscolophoniummasse bewirkt, welche durch den Schellackfirnis einen viel besseren Halt auf der Gabel bekommt.

Um einen richtigen Contact zwischen der Gabel und dem Stabende  $s$  Fig. 1 zu erzielen, ist es nothwendig, dass der Stein  $L$  mit dem Stabe auch feiner gehoben und gesenkt werden kann, dass namentlich das der Figur nach rechte Ende  $s$  des Stabes im verticalen Sinne fein verstellt werden kann. Man erreicht dies dadurch, dass man als Unterlage  $B$  für den Stein  $L$  eine Dreifussplatte nimmt, bei der zwei Fusschrauben links und eine rechts senkrecht unter  $ss$ , zu liegen kommen. Eine solche Dreifussplatte erleichtert den ganzen Beobachtungsmodus sehr bedeutend.

Soll nun ein Versuch gemacht werden, so klemmt man zunächst den Stab so ein, dass etwa ein Stück von 150 mm frei schwingen kann. Streicht man die Gabel an, so könnte es der Zufall wollen, dass sofort die Transversalknotenlinien sich haarscharf senkrecht zur Länge des Stabes bildeten. Tritt dies nicht ein, bewegt sich vielmehr der Sand gar nicht, so muss entweder millimeterweise das freie Stabende nur verlängert oder nur verkürzt werden. Nehmen wir einmal das erstere an. Man kommt dann bei einer bestimmten Verlängerung zu einer solchen Länge, bei welcher z. B. acht Knoten sich zu bilden scheinen. Man verlängert nun noch um einen Bruchtheil eines Millimeters und sieht zu, ob die Knoten schärfer werden; wo nicht, so muss umgekehrt von der

vorherigen Einstellung aus die Länge um ein Bruchtheil eines Millimeters verkürzt werden. So gelangt man mit einiger Geduld zu acht haarscharfen Knoten, z. B. bei einer Länge von 168,5 mm. Das Messen dieser Länge geschieht mittelst eines Cartonstreifens, den man unterhalb so an den Stab anlegt, dass das linke Ende des ersteren genau sich an die Klemme  $k$  anlegt, und man dann mit einem scharfen Federmesser am rechten Ende des Stabes eine Grenze in den Cartonstreifen macht, an welcher hernach mit dem Messer das überschüssige Stück scharf abgeschnitten wird. Sodann wird die Länge dieses Cartonstreifens zwischen den Schenkeln eines mit einem Nonius versehenen Stangenzirkels bis auf  $\frac{1}{10}$  mm genau abgemessen. Für eine etwaige spätere Wiederholung dieses Versuches, der dann sofort gelingt, wird der Streifen reservirt, nachdem er vorher die nöthige Aufschrift erhalten hat, z. B. „Stahlstab mit  $h = 1,5$  mm; Gabel  $C^6$ ; Länge = 168,5 mm 8 Knoten.“ In diesen Cartonstreifen sind demgemäss schliesslich die Resultate der Messungen verkörpert und es gewährt eine besondere Genugthuung, vor anderen Beobachtern einmal irgend einen Fall herauszugreifen und innerhalb weniger Minuten, ja Secunden, sofort die vorausbestimmte Zahl der Knoten hervorzurufen.

Wollte man jetzt anstatt 8 Knoten deren 7 haben, so verkürzt man zunächst den Stab um ein längeres Stück und dann langsamer bis eben die Klangfigur wieder tadellos erreicht ist. Man kann aber auch so verfahren, dass man die Länge für 7 Knotenlinien erst berechnet; denn es besteht ja für zwei Oberschwingungen bei demselben erregenden Tone die Gleichung:

$$\frac{(2n-1)^2}{L^2} = \frac{(2n_1-1)^2}{L_1^2} \quad \text{oder} \quad \frac{2n-1}{L} = \frac{2n_1-1}{L_1}$$

falls  $n$  und  $n_1$  die Ordnungszahlen der beiden Obertöne bedeuten. In unserem Beispiel würde also bei 8 Knoten  $n = 9$  und bei 7 Knoten  $n_1 = 8$  sein und gememäss die Gleichung:

$$\frac{17}{168,5} = \frac{15}{L_1}$$

bestehen, woraus sich

$$L_1 = \frac{15}{17} \cdot 168,5 = 148,7$$

berechnet. Stellt man diese Länge ein, so wird es jetzt vielleicht nur noch ganz kleiner Veränderungen der Länge bedürfen, um die 7 Knotenlinien haarscharf zu heben. Selbstverständlich wird schliesslich die *empirische* Länge und nicht die berechnete als die maassgebende zu betrachten sein, die vielleicht 148,5 oder 148,8 sein wird.

23. Ich wende mich nun zur Darstellung der Resultate verschiedener sorgfältiger Messungen und stelle die Beobachtungszahlen und berechneten Werthe auch mehrfach tabellarisch zusammen.

#### A. Stahlstab von 1,5 mm Dicke.

Die zu untersuchende Gabel  $C^6 = N$ ; Vergleichsgabel  $C^4 = N' = 2040$ . Für jede Gabel wurden drei Oberschwingungen des Stabes in Betracht gezogen, die wir für die Gabel  $N$  mit  $a, b, c$  und für die Gabel  $N'$  mit  $a', b', c'$  bezeichnen werden.

Gabel	Zahl der Knoten	Oberton	Länge des freien Endes	
$N$	8	9	176,5	17
	9	10	197,3	19
	10	11	218,4	21
$N'$	3	4	144,7	7
	4	5	186,8	9
	5	6	229,0	11

$$= (2n - 1)$$

$$= (2n' - 1)$$

Falls diese Beobachtungszahlen zu Grunde gelegt werden, lassen sich für die Berechnung von  $N$  neun Combinationen erhalten, indem jeder Oberton von  $N'$  mit jedem Oberton von  $N$  combinirt wird. Dies führte nun zu folgenden Resultaten:

Combination		$q$	$A$	$N$	$A'$
$a'$ mit	$\left\{ \begin{array}{l} a \\ b \\ c \end{array} \right.$	3,9643	- 0,0244	8087	- 50
		3,9626	- 0,0261	8084	- 53
		3,9507	- 0,0380	8060	- 77
$b'$ mit	$\left\{ \begin{array}{l} a \\ b \\ c \end{array} \right.$	3,9957	+ 0,0070	8153	+ 16
		3,9950	+ 0,0063	8150	+ 13
		3,9831	- 0,0056	8125	- 12
$c'$ mit	$\left\{ \begin{array}{l} a \\ b \\ c \end{array} \right.$	4,0208	+ 0,0321	8202	+ 65
		4,0192	+ 0,0305	8199	+ 62
		4,0072	+ 0,0185	8175	+ 38

Mittel = 3,9887

Mittel = 8137

Es möge die Art der Berechnung bei einer Combination z. B.  $b'$  mit  $c$  näher erläutert werden. Die in Betracht kommende Gleichung lautet:

$$\frac{N}{N'} = \left( \frac{\frac{(2n-1)}{L}}{\frac{2n'-1}{L'}} \right)^2$$

oder, wenn wir den quadratischen Doppelquotienten rechts mit  $q$  bezeichnen, schliesslich

$$N = N' \cdot q = 2040 \cdot q$$

wobei also, da  $N'$  eine Constante ist, sich ergibt, dass alle  $q$  nahe übereinstimmen müssen. Die Rechnung wird am besten logarithmisch geführt.

Es ist für die Combination  $b'$ ,  $c$ :

$$(2n-1) = 21; \log 21 = 1,32222$$

$$L = 218,4; \log L = 2,33925$$

$$\log \left( \frac{2n-1}{L} \right) = 0,98297 - 2$$

$$(2n'-1) = 9; \log 9 = 0,95424$$

$$L' = 186,8; \log 186,8 = 2,27138$$

$$\log \left( \frac{2n'-1}{L'} \right) = 0,68286 - 2$$

$$\log \left( \frac{\frac{2n-1}{L}}{\frac{2n'-1}{L'}} \right) = 0,30011$$

$$\log q = 0,60022 \quad q = 3,9831$$

$$\log 2040 = 3,30963$$

$$\log N = 3,90985 \quad N = 8125.$$

Für die Schlussberechnung ist der Werth von  $q$  selbst nicht nöthig, sondern blos dessen Logarithmus;  $q$  selbst wurde anstatt seines Logarithmus in der Tabelle mit seiner Abweichung  $\Delta$  vom Mittelwerth aufgeführt, weil sich hieraus eine bessere Beurtheilung der Werthe von  $N$  ergibt.



## B. Messingstab von 1,5 mm Dicke.

Gabel	Zahlen der Knoten	Oberton	Länge des freien Endes	
$N$	8	9	146,7	17
	9	10	164,5	19
	10	11	181,6	21
$N'$	3	4	120,2	7
	4	5	155,4	9
	5	6	190,7	11

$$= (2n - 1)$$

$$= (2n' - 1)$$

Combination		$q$	$\Delta$	$N$	$\Delta'$	
$a'$ mit	$\left\{ \begin{array}{l} a \\ b \\ c \end{array} \right.$	3,9595 3,9334 3,9427	+ 0,0207 - 0,0468 - 0,0379	8077 8024 8043	- 42 - 95 - 76	
	$b'$ mit	$\left\{ \begin{array}{l} a \\ b \\ c \end{array} \right.$	3,9853 3,9590 3,9775	+ 0,0053 - 0,0212 - 0,0027	8130 8076 8114	+ 11 - 43 - 5
		$c'$ mit	$\left\{ \begin{array}{l} a \\ b \\ c \end{array} \right.$	4,0360 4,0094 4,0190	+ 0,0559 + 0,0292 + 0,0388	8233 8178 8199
Mittel = 3,9802			Mittel = 8119			

24. Zunächst wollen wir sehen, von welchen Grössen die Genauigkeit der Schlusswerthe von  $N$  abhängt? Da selbstverständlich die Ordnungszahl der Obertöne feststehen muss und hierin ein Irrthum ausgeschlossen bleibt, so folgt, dass die Endresultate nur von den Grössen  $L$  und  $L'$  abhängen. Nun wollen wir einmal annehmen, wir hätten beim Stahlstab und bei der eben berechneten Combination  $b'$  mit  $c$  unser  $L$  um 0,2 mm zu gross und unser  $L'$  um 0,2 mm zu klein erhalten,  $L$  müsste dann gleich 218,2 und  $L'$  zu 187,0 angenommen werden. Berechnet man für diese Werthe das  $q$ , so erhält man dies gleich 3,9991 und  $N = 8158$  anstatt 8125 d. h. um 33 Schwingungen grösser. Liessen wir bei  $L$  und  $L'$  einen um 0,5 mm verschiedenen Werth zu, so müsste  $L = 217,9$  und  $L' = 187,3$  genommen werden und erhielten nur dann  $q = 4,0301$  und  $N = 8222$  anstatt 8125 d. h. um 97 Schwingungen grösser. Es folgt hieraus, dass für eine möglichst genaue Messung der frei schwingenden Längen und vor allem auf eine möglichst genaue Erreichung von scharfen Knotenlinien geachtet werden muss. Die Resultate beim Stahlstab weichen weniger vom Mittelwerth ab wie die beim Messingstab, bei welchem die

Combination  $c'$  mit  $a$  sogar einen um 114 Schwingungen vom Mittel  $N = 8119$  abweichenden Werth ergab, doch habe ich auch den Specialwerth für diese Combination bei der Berechnung des Mittels nicht ausgeschieden.

Bemerkenswerth ist, dass bei unseren neun Combinationen sowohl beim Stahlstab wie beim Messingstab die Abweichungen der mittelsten drei Combinationen am *kleinsten* sind, die Abweichungen der ersten drei Combinationen *unter* und die der letzten drei Combinationen *über* dem Mittel liegen. Ich wage noch nicht einen Grund für diese Thatsache anzugeben.

Die Berechnung unserer Schlusswerthe für  $N$  kann aber wesentlich vereinfacht werden, wenn man folgende Ueberlegungen eintreten lässt. Für jede der Gabeln bleibt der erregende Ton bei den verschiedenen Oberschwingungen derselbe. Es gelten daher für die Oberschwingungen durch die Gabel  $N$  erregt, die Gleichungen:

$$\frac{N}{N} = \frac{\frac{(2n_1 - 1)^2}{L^2}}{\frac{(2n_2 - 1)^2}{L_2^2}} \text{ d. h. } \frac{2n_1 - 1}{L_1} = \frac{2n_2 - 1}{L_2} = \frac{2n_3 - 1}{L_3} = \text{Const.}$$

und für die Oberschwingungen durch  $N'$  erregt, die Gleichungen:

$$\frac{N'}{N'} = \frac{2n'_1 - 1}{L'_1} = \frac{2n'_2 - 1}{L'_2} = \frac{2n'_3 - 1}{L'_3} = \text{Const.}$$

Wenn man nun die Logarithmen dieser Quotienten berechnet hat, so kann man sich erlauben, direct das Mittel aus diesen Logarithmen zu nehmen. Zieht man dann diese mittleren Logarithmen von einander ab und multiplicirt diesen Differenzlogarithmus mit zwei, so hat man den mittleren Logarithmus von  $q$ . Die folgenden Zahlen werden diesen Rechnungsmodus noch klarer stellen.

#### A. Stahlstab.

$\log \left( \frac{2n - 1}{L} \right)$	$\log \left( \frac{2n' - 1}{L'} \right)$
a) 0,98371 - 2	a') 0,68463 - 2
b) 0,98362 - 2	b') 0,68286 - 2
c) 0,98297 - 2	c') 0,68155
Mittel 0,98343 - 2	0,68301 - 2
0,68301 - 2	
0,30042	
$\log q = 0,60084$	
$\log N' = 3,30963$	
$\log N = 3,91047$	$N = 8137$

## B. Messingstab.

$\log \left( \frac{2n-1}{L} \right)$	$\log \left( \frac{2n'-1}{L} \right)$
0,06402 - 1	0,76520 - 2
0,06258 - 1	0,76379 - 2
0,06310 - 1	0,76104 - 2
Mittel 0,06323 - 1	0,76334 - 2
0,76334 - 2	
0,29989	
$\log q = 0,59978$	
$\log N' = 3,30963$	
$\log N = 3,90941$	$N = 8117$

Man begreift, dass diese Berechnung eine wesentliche Abkürzung darbietet, doch geht hiermit die Kenntniss von den Abweichungen der einzelnen Werthe der  $N$  vom Gesamtmittel verloren.

25. Es muss nun aber bezüglich der Benutzung von Stäben mit ihren Transversalobertönen noch ein anderer Punkt erledigt werden. Die Formel für die Schwingungszahl eines einseitig freischwingenden Stabes

$$N = \frac{e^2 \pi h}{4 \sqrt{3} L^3} \sqrt{\frac{E \cdot g}{s}}$$

welche unserer Methode zu Grunde liegt, liefert bei höheren Obertönen mit ihrer rechten Seite nicht ganz genau<sup>1)</sup> die Schwingungszahl vielmehr ist diese, wenn  $N^*$  die verbesserte Schwingungszahl bedeutet, gleich

$$N^* = N \left[ 1 - \left( m + \frac{m^2}{2} \right) \frac{b^2}{L^2} \right] = N \cdot K,$$

indem wir den ganzen Klammerausdruck rechts mit  $K$  bezeichnen.

Es bedeutet nun ferner in dieser Gleichung  $m$  eine Grösse, welche von der Ordnungszahl des Obertones sowie von der Art der Befestigung des Stabes abhängt und für unseren Fall, wobei der Stab einseitig frei schwingend ist, vom vierten Oberton an gleich

$$m = \frac{1}{4} (2n - 1) \pi$$

gesetzt werden kann. Ferner bedeutet die Grösse  $b$  den sogenannten Gyrationradius, und ist in unserem Falle

$$b^2 = \frac{h^2}{12},$$

1) Vgl. Violle, Lehrb. d. Physik, deutsche Ausg. II. Thl. 1. Bd. p. 205, sowie Lord Rayleigh, Theorie des Schalles deutsch. Ausg. von Neesen 1. Bd. p. 300.

wenn  $h$  die Dicke des Stabes bedeutet. Die Berechnung des Correctionsfactors  $K$  geschieht wiederum am besten logarithmisch und gibt man ihm hierfür am besten die Form

$$K = 1 - \left(1 + \frac{m}{2}\right) m \cdot \frac{b^2}{L^2} = \left(1 - k_m \frac{b^2}{L^2}\right),$$

wobei wir  $(1 + (m/2)) m$  mit  $k_m$  bezeichnet haben. Zur Erleichterung solcher Rechnungen theile ich hier die Werthe von  $m$ ,  $(1 + (m/2))$  nebst den entsprechenden Logarithmen für die ersten zwölf Obertöne mit.

Oberton	$m$	$\log m$	$\left(1 + \frac{m}{2}\right)$	$\log \left(1 + \frac{m}{2}\right)$	$\log k_m$
1	1,8751	0,273024	1,9376	0,287264	0,560288
2	4,6947	0,671608	3,3474	0,524708	1,196316
3	7,8548	0,895096	4,9274	0,692618	1,587714
4	10,9955	1,041215	6,4978	0,812766	1,853981
5	14,1372	1,150363	8,0686	0,906798	2,057161
6	17,2788	1,237513	9,6394	0,984050	2,221563
7	20,4204	1,310068	11,2102	1,049614	2,359677
8	23,5619	1,372211	12,7810	1,106565	2,478776
9	26,7035	1,426569	14,3518	1,156905	2,583474
10	29,8452	1,474874	15,9226	1,202014	2,676888
11	32,9867	1,518839	17,4934	1,242874	2,761213
12	36,1283	1,557848	19,0642	1,280219	2,838067

Da unsere beiden Stäbe eine Dicke gleich 1,5 mm hatten, so ist  $b^2 = (1,5^2/12)$  und dessen  $\log = 0,273001 - 1$ . Da wir ferner für die Gabel  $N'$  nur den 4., 5. und 6. für die Gabel  $N$  nur den 9., 10. und 11. Oberton zu berücksichtigen haben, so brauchen wir auch nur für diese sechs Obertöne den an  $k$  stehenden Factor  $b^2/L^2$  zu berechnen. Es ergibt sich hierbei für

#### A. den Stahlstab.

Für den Oberton  $a$  der  $\log \frac{b^2}{L^2} = 0,77952 - 6$

$b$	"	"	"	$= 0,68274 - 6$
$c$	"	"	"	$= 0,59450 - 6$
$a'$	"	"	"	$= 0,95206 - 6$
$b'$	"	"	"	$= 0,73024 - 6$
$c'$	"	"	"	$= 0,55332 - 6$

Diese Logarithmen zu den zugehörigen  $\log k_m$  addirt, liefern die  $\log . k_m (b^2/L^2)$  für den Oberton

$a = 0,36299 - 3$  und Num. = 0,00231, somit  $(1 - k_m \frac{b^2}{L^2}) = 0,99769$

$b = 0,35963 - 3$  " " = 0,00228, " " = 0,99772

$c = 0,35571 - 3$  " " = 0,00227, " " = 0,99773

$a' = 0,80604 - 4$  " " = 0,00064, " " = 0,99936

$b' = 0,78740 - 4$  " " = 0,00061, " " = 0,99939

$c' = 0,77478 - 4$  " " = 0,00060, " " = 0,99940

Die Logarithmen der letzten Zahlenreihe sind aber nun die  $\log K$  und zwar für den Oberton

$a = 0,99899 - 1$ ;  $b = 0,99901 - 1$ ;  $c = 0,99901 - 1$ ;

$a' = 0,99972 - 1$ ;  $b' = 0,99974 - 1$ ;  $c' = 0,99974 - 1$ ;

Erinnern wir uns nun daran, dass wir von der Gleichung

$$\frac{N}{N'} = \frac{\left(\frac{2n-1}{L}\right)^2}{\left(\frac{2n'-1}{L'}\right)^2}$$

ausgingen und der Doppelquotient rechts in ihr schliesslich bei unseren Rechnungen mit  $q$  bezeichnet wurde, so muss jetzt sowohl der Zähler wie der Nenner einen Correctionsfactor erhalten: ersterer ein  $K$  und letzterer ein  $K'$ . Wir haben somit, um das verbesserte  $q$  zu erhalten, z. B. für die oben berechnete Combination  $b'$  mit  $c$  anstatt  $q$  ein  $q \cdot K_c/K_{b'}$  zu setzen und ist das verbesserte  $N$  nach der Gleichung

$$N' \cdot q \cdot \frac{K_c}{K_{b'}}$$

zu berechnen. Die Berechnung ergibt:

Früherer  $\log q = 0,60022$

$\log K_c = 0,99901 - 1$

0,59923

$\log K_{b'} = 0,99974 - 1$

Verbesserter  $\log q = 0,59949$

$\log N' = 3,30963$

Verbesserter  $\log N = 3,90912$  Verb.  $N = 8112$ .

Nach dem Muster dieser Rechnung berechneten sich nun die verbesserten neun Werthe von  $N$  wie folgt:

		$N$	$A'$
$a'$ mit	$a$	8074	- 51
	$b$	8071	- 54
	$c$	8045	- 80
$b'$ mit	$a$	8139	+ 14
	$b$	8136	+ 11
	$c$	8112	- 13
$c'$ mit	$a$	8187	+ 62
	$b$	8185	+ 60
	$c$	8180	+ 55

Mittel 8125

Vergleichen wir diese Resultate mit denen auf p. 249, so kann man wohl zu der Ueberzeugung gelangen, dass es unterlassen werden kann, wenigstens bis zu den Ordnungen der Oberschwingungen hin, die wir hier berücksichtigt haben, von einer Correctionsrechnung bei der Formel für  $N$ , wie sie angenommen wird, Gebrauch zu machen. Es wird demgemäss die gewöhnliche Formel für  $N$  bis zum 12. Oberton hin ohne weiteres als hinreichend genau angenommen werden müssen. Wie die Correctionsfactoren  $K$  und  $K'$  bei *dickeren* Stäben ausfallen, kann leicht aus dem vorausgehenden ermittelt werden.

26. Ich komme nunmehr zu einer Sache, deren Verfolgung ich mir schon lange angelegen sein liess und worüber ich nunmehr, nachdem ich gelernt habe nach verschiedenen Methoden die Bestimmung von Schwingungszahlen hoher Töne mit einer erwünschten Sicherheit und zwar *ohne Beihülfe des Ohres* zu machen, vollkommene Klarheit erhalten habe. Es handelt sich hierbei um die Zweifel, welche man z. B. den bekannten Appunn'schen Apparaten mit hohen Stimmgabeln gegenüber haben kann. Es ist bekannt, dass der verstorbene ausgezeichnete Musiker und Akustiker G. Appunn über ein Gehör verfügte, wie es wohl selten angetroffen wird. Dennoch habe ich mir stets sagen müssen, dass bei seinen Angaben der Schwingungszahlen so hoher Töne, wie er sie bei seinem Apparat für die obere Tongrenze angab, wohl kaum, insbesondere über das  $C^7$  hinaus, eine Sicherheit herrschen könne, ja, dass hierbei vielleicht sehr bedeutende Irrthümer untergelaufen sein möchten. Meine Untersuchungen haben nun das letztere vollkommen bestätigt und halte ich mich für verpflichtet, hier Illusionen und Phantasien zu zerstören, welche in solchen Apparaten verkörpert sein können. Dass hiermit auch mancherlei andere Resultate, die unter Benutzung solcher Apparate in irgend einer Absicht gewonnen wurden, hinfällig werden können, leuchtet ein.

Im Folgenden werden nun Resultate über die Tonhöhenbestimmungen von dreierlei Gabeln mitgetheilt werden und möchte ich, um Weitläufigkeiten zu vermeiden, in Betreff dieser Gabeln einige Vorbemerkungen machen. Zunächst benutzte ich bei meiner ganzen Untersuchung diejenigen Gabeln, welche dem, s. Z. von Appunn sen. dem hiesigen physikalischen In-

stitute geliefert und im vorausgehenden wiederholt bezeichneten „Stimmgabelapparat zur Bestimmung der oberen Hörgrenze“ angehören. Diese Gabeln wurden von Appunn sen. an ihrem Stiele mit römischen Ziffern versehen und entsprach z. B. Nr. I dem viergestrichenen  $C$ , Nr. XV. dem sechsgestrichenen  $C$ . Ferner standen mir durch die Güte von Hrn. A. Appunn jun. auch Gabeln zur Disposition, welche dem ebenfalls noch von seinem Vater Appunn sen. angefertigten „Originalapparat“ entnommen waren. Drittens hatte mir in jüngster Zeit Hr. Dr. Rud. König in Paris eine Anzahl Gabeln geliefert. Zum Unterschiede dieser drei Reihen von Gabeln werde ich nun im folgenden die Gabeln des Marburger Apparats, z. B. die  $C$ -Gabeln mit  $C$  bezeichnen, ohne unten an diesen  $C$  eine weitere Signirung zu machen; die Gabeln des Appunn'schen Originalapparates aber werden als Index am  $C$  unten ein  $o$  und die König'schen Gabeln unten am  $C$  ein  $*$  erhalten.

Die nähere Bezeichnung der  $C$  in den verschiedenen Octaven werde ich, wie es auch Appunn bei seinem Originalapparat that, oben durch eine Ziffer geben und wird demgemäss z. B.  $C^4$  des Marburger viergestrichenen  $C$ ,  $C_o^4$  das viergestrichene  $C$  des Appunn'schen Originalapparates und  $C_*^4$  das viergestrichene  $C$  König's bedeuten, wofür Letzterer auch die Bezeichnung  $U t_0$  zu gebrauchen pflegt.

Ferner sei bemerkt, dass König gern nach sogenannten „Vibrations simples“ (v. s.), d. h. nach „halben“ Schwingungen im Gegensatz zu den Angaben Appunn's nach Vibrations doubles (v. d.), d. h. „ganzen“ Schwingungen rechnet. Hier-nach müsste nun die Zahl der Schwingungen folgende sein:

nach Appunn:

$$\begin{aligned} C^4 &= C_o^4 = 2048 \text{ v. d.} \\ C^5 &= C_o^5 = 4096 \text{ „} \\ C^6 &= C_o^6 = 8192 \text{ „} \\ C^7 &= C_o^7 = 16384 \text{ „} \\ C^8 &= C_o^8 = 32768 \text{ „} \end{aligned}$$

nach König:

$$\begin{aligned} U t_0 &= C_*^4 = 4096 \text{ v. s.} \\ U t_1 &= C_*^5 = 8192 \text{ „} \\ U t_2 &= C_*^6 = 16384 \text{ „} \\ U t_3 &= C_*^7 = 32768 \text{ „} \\ U t_{10} &= C_*^8 = 65536 \text{ „} \end{aligned}$$

$C^4$  trägt also am Stiel die Nr. I,  $C^6$  die Nr. XV und  $C^7$  die Nr. XXII. Die beiden ersteren sind die Gabeln, die im vorausgehenden insbesondere bei der vibrographischen Methode wiederholt vorkamen.

27. Es war mir nun sehr interessant aus dem rühmlichst bekannten „Catalogue des appareils d'Acoustique“ 1889, p. 23,



zu ersehen, was König über die hier in Betracht kommenden hohen Töne von Stimmgabeln sagt. Er führt unter Nr. 50 des betreffenden Catalogs eine Serie von 18 Stimmgabeln auf und zwar vom  $Ut_7 = 8192$  v. s. bis zum  $Fa_9 = 43606$  v. s., also die Reihe, welche nach Appunn vom  $C^6 = 4096$  v. d. bis zum  $F^7 = 21845,3$  v. d. reicht. König bemerkt in seiner Erläuterung zu dieser Nummer des Catalogs: „Déjà avec les trois derniers diapasons, au-dessus de  $Ut_9$  (also  $Re_9$ ,  $Mi_9$  und  $Fa_9$ ) la production de ces sons (nämlich „Stosstöne“ oder „Differenz-töne“) et leur observation deviennent assez difficiles, aussi ai-je préféré arrêter cette série au  $Fa_9$ , pour qu'on ne puisse me reprocher d'entrer dans le domaine de la fantaisie. Auch nach ihm muss also schon das, was über

$$Ut_9 = C^7 = 32768 \text{ v. s.} = 16384 \text{ v. d.}$$

hinausgeht, als für das Ohr unbestimmbar angesehen werden. Um so mehr aber muss es Bedenken erregen, wenn Appunn über  $F^7$  mit 21845 v. d. noch um eine ganze Octave hinausgeht und an diese Töne die Schwingungszahlen anschreibt als handle es sich um Töne, die mit Leichtigkeit und Sicherheit von ihm ihren Schwingungszahlen nach bestimmt werden könnten. Ich werde diese meine Auffassung nunmehr rechtfertigen, wobei sich herausstellen wird, dass sogar das  $C_0^6$  des Originalapparates von Appunn um ca. 1300 Schwingungen zu tief angegeben wurde! Also selbst noch eine ganze Octave tiefer wie  $C^7$  war Appunn ausser Stande, das  $C_0^6$  richtig zu beurtheilen.

Man beachte nun folgendes. Die Gabel Nr. XV des *Marburger Apparates*, also das  $C^6$ , ist die Gabel, welche in dieser meiner Untersuchung sowohl bei der vibrographischen, wie bei der zuletzt beschriebenen Methode, die als eine *Resonanzmethode* bezeichnet werden kann, namentlich mit der Vergleichsgabel  $C^4 = 2048$  (bezw. 2040) Schwingungen zusammen in Betracht kam. Es stellte sich hierbei unzweifelhaft heraus, dass das *Marburger*  $C^6$  nahe zu richtig. Denn es wurden nach der ersteren Methode 8162 nach der letzteren 8136 Schwingungen constatirt. Als ich nun  $C_0^6$  und  $C^6$  bei der Resonanzmethode hintereinander prüfte, zeigten sich bei  $C_0^6$  8 Knoten bei einer frei schwingenden Länge des 1,5 mm dicken Stahlstabes gleich 193,0 mm, während  $C^6$  diese 8 Knoten

gab bei einer Länge von 176,5 mm. Die Töne  $C_0^6$  und  $C^6$  mussten sich demnach  $(176,5/193,0)^2$  verhalten, d. h. es musste  $C_0^6 = C^6 \cdot (176,5/193,0)^2$  sein.

Nehmen wir nun  $C^6$  einmal mit 8162 Schwingungen an, so berechnet sich  $C_0^6$  gleich 6826 Schwingungen, d. h. um 1336 Schwingungen geringer, wie es sein müsste. Ich war in der That ganz überrascht, einem solchen Fehler selbst bei dem  $C_0^6$  zu begegnen und suchte nach, ob vielleicht irgend ein Versehen bei meinem Experiment sich eingestellt hätte. Es fand sich dies indessen nicht, und nun wurde für beide Gabeln zum Ueberfluss noch die vibrographische Methode angewandt. Es zeigte sich hierbei, dass 112,78 Wellen von  $C_0^6$  auf 134,57 vom  $C^6$  gingen. Es verhielten sich dementsprechend die Töne  $C_0^6/C^6$  wie 112,78/134,57, d. h. es war  $C_0^6 = C^6 \cdot 112,78/134,57$ , wonach sich  $C_0^6$  gleich 6869 berechnet. Das  $C_0^6$  war also dem  $C^6$  gegenüber nahezu wie 5:6 anzunehmen und müsste doch unisono damit sein.

Von weiterem Interesse war die Prüfung des  $C_0^7$ . Die Resonanzmethode ergab:

A) beim *Stahlstab* von 1,5 mm Dicke 8 Knoten bei einem  $L = 172,0$  mm und 9 Knoten bei  $L = 192,5$  mm. Mithin war  $n$  einmal gleich 9,  $(2n-1) = 17$ , das andermal  $n = 10$  und  $(2n-1) = 19$ . Ich führe die Berechnung nun absichtlich hier vor:

log 17	= 1,23045	log 19	= 1,27872
log 172,0	= 2,23553	log 192,5	= 2,28443
log (2n-1)	= 0,99492 - 2	log (2n-1)	= 0,99429 - 2
$\frac{\log (2n-1)}{L}$	= 0,99429 - 2	$\frac{\log (2n-1)}{L}$	= 0,99429 - 2
	0,99429 - 2		
	Mittel 0,99461 - 2		

Der dem letzten mittleren  $\log (2n-1)/L$  für die Vergleichsgabel  $C^4 = 2040$  entsprechende mittlere  $\log (2n-1)/L$  steht oben auf p. 250 als 0,68301-2. Dieser vom mittleren  $\log (2n-1)/L$  abgezogen liefert:

0,99461 - 2	mithin log $q = 0,62220$
0,68301 - 2	log $C^4 = 3,30963$
0,31160	log $C_0^7 = 3,93183$ $C_0^7 = 8547$

B) Beim *Messingstab* von 1,5 mm Dicke, 9 Knoten bei  $L = 160,0$  mm ist  $n = 10$  und  $(2n-1) = 19$ . Mithin

$$\begin{array}{r} \log 19 = 1,27875 \\ \log 160,0 = 2,20412 \\ \hline 0,07463 - 1 \end{array}$$

Für denselben Oberton bei der Vergleichsgabel  $C^6$  ist nach p. 251, wobei wir  $C^6 = 8117$  Schwingungen fanden

$$\log(2n-1)/L = 0,06258 - 1. \quad \text{Mithin}$$

$$\begin{array}{r} 0,07463 - 1 \\ 0,06258 - 1 \\ \hline 0,01205 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{mithin } \log q = 0,02410 \\ \log 8117 = 3,90941 \\ \log C_0^7 = 3,93351 \end{array} \quad C_0^7 = 8580$$

Im Mittel also  $N = 8563$ .

Durch dieses Resultat wird man erst recht überrascht. Denn es zeigt sich, dass  $C_0^7$  nahezu um eine ganze Octave zu tief angegeben ist, indem ja  $C_0^7$  nach Appunn mit 16384 Schwingungen signirt wurde. Auch hier wurde die vibrographische Methode zur Controle angewendet. Sie ergab auf einer Strecke des Glasstreifens gleich 4 mm, wenn  $C_0^7$  mit  $C^6$  zugleich schrieb für  $C^6$  eine Anzahl 74,0 Wellen, für  $C_0^7$  eine Anzahl 78,2 Wellen und ebenso auf einer anderen Strecke von 10 mm, bei  $C^6$  eine Anzahl 152,71, bei  $C_0^7$  eine Anzahl 160,50 Wellen. Die Berechnung ergibt:

$$\begin{array}{r} \log 78,2 = 1,89209 \\ \log 74,0 = 1,86923 \\ \log q = 0,02286 \\ \hline 0,02164 \end{array} \quad \begin{array}{r} \log 160,50 = 2,20548 \\ \log 152,71 = 2,18384 \\ \log q = 0,02164 \\ \hline 0,02225 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{Mittlerer } \log q = 0,02225 \\ \log 8117 = 3,90941 \\ \log N = 3,93166 \end{array} \quad C_0^7 = 8544$$

Nach diesem Resultat war es mir weiter interessant das Marburger  $C^7$  zu prüfen, welches als Gabel Nr. XXII von Appunn sen. eingestellt war. Es ergab sich beim *Messingstab* für

$$\begin{array}{r} n = 10 \quad \text{eine Länge gleich} \quad 136,9 \\ n = 12 \quad \text{"} \quad \text{"} \quad \text{"} \quad 165,7 \\ n = 14 \quad \text{"} \quad \text{"} \quad \text{"} \quad 194,2 \\ \text{Mithin } \log(2n-1) = 1,27875 \quad 1,36173 \quad 1,43136 \\ \log L = 2,13640 \quad 2,21932 \quad 2,28825 \\ \hline 0,14235 - 1 \quad 0,14241 - 1 \quad 0,14311 - 1 \\ \text{Mittlerer } \log \left( \frac{2n-1}{L} \right) = 0,14293 - 1 \end{array}$$

Nehmen wir nach p. 251 den mittleren  $\log(2n-1)/L$  für die Vergleichsgabel Nr. XV gleich 0,06323—1 an, so wird:

0,14293 - 1	log $q$ = 0,15940
0,06323 - 1	log 8117 = 3,90941
0,07970	log $C^7$ = 4,06881 $C^7$ = 11717

Diese Gabel müsste aber liefern 16384 und lieferte 4667 Schwingungen zu wenig!

Nach diesen Ergebnissen muss ich die Abstimmung der Gabeln bei den beiden Appunn'schen Apparaten und zwar schon vom  $C^6$  an als vollkommen unzuverlässig erklären und ist der Grund hierfür in der Unfähigkeit des Ohres gelegen, das selbst bei Appunn, dem man doch wohl zurechnen muss, dass er sich bei der Abstimmung alle erdenkliche Mühe gab, ausser Stande war, das richtige zu erkennen.

28. Ich wende mich nun noch zu den König'schen Gabeln, von denen ich folgende erhalten hatte:

$U_{t_2} = C_*^0 =$	128 v. d.	} Auch mit Resonanzkästen versehen.
$U_{t_3} = C_*^1 =$	256 "	
$U_{t_4} = C_*^2 =$	512 "	
$U_{t_5} = C_*^3 =$	1024 "	
$U_{t_6} = C_*^4 =$	2048 "	
$U_{t_7} = C_*^5 =$	4096 "	
$U_{t_8} = C_*^6 =$	8192 "	
$U_{t_9} = C_*^7 =$	16384 "	

Die Prüfung der Gabeln zunächst unter sich ergab, dass, wenn  $C_*^0$  und  $C_*^1$ ,  $C_*^1$  und  $C_*^2$ ,  $C_*^2$  und  $C_*^3$ ,  $C_*^3$  und  $C_*^4$  zusammengeschlagen wurden, keine Schwebungen wahrgenommen wurden, sodass diese Octaven als völlig rein zu betrachten sind. Die Gegenprobe mit kleinen Uebergewichten an den oberen Zinkenenden ergaben folgende Resultate.

$C_*^0$  belastet mit 2.2 Gramm, also zwei Gramm oben auf der Stirnfläche je eines Zinkens mit ein ganz klein wenig Wachskitt aufgeklebt, in Verbindung mit der unbelasteten Gabel  $C_*^1$  lieferte in der Secunde 1,4 Schwebungen.  $C_*^0$  ohne Belastung mit  $C_*^1$  belastet mit 2.1 Gramm gab 3,2 Schwebungen;  $C_*^1$  belastet mit 2.1 Gramm und  $C_*^2$  frei ergab 7,4 Schwebungen;  $C_*^1$  frei und  $C_*^2$  belastet mit 2.  $\frac{1}{2}$  Gramm ergab 7,3 Schwebungen;  $C_*^2$  belastet mit 2.  $\frac{1}{4}$  Gramm und  $C_*^3$  frei ergab 7,6 Schwebungen;  $C_*^2$  frei und  $C_*^3$  belastet mit 2.  $\frac{1}{8}$  Gramm ergab 4,3 Schwebungen.

Bei weiteren Belastungen der höheren Gabeln war es mir nicht möglich, noch Schwebungen der betreffenden Octaven-Intervalle wahrzunehmen. Anders wird dies, falls man zwei Gabeln nahezu im Einklang zusammen hört. Dies kam in

Betracht, als die König'schen Gabeln mit denen der Appunn'schen Apparate verglichen wurden, wobei sich herausstellte, dass auch hier wesentliche Differenzen stattfinden. Ich hielt es im Interesse der Sache, dass auch diese Abweichungen festgestellt wurden.

Die Gabeln  $C^4$  und  $C_0^4$  waren sehr nahe unisono; dagegen zeigte sich  $C_*^4$  wesentlich höher und lieferte mit jeder Gabel  $C_0^4$  und  $C^4$  Appunn's so zahlreiche Stösse, dass diese direct nicht festzustellen waren. Liesse sich nun eine der Gabeln  $C^4$  oder  $C_0^4$  höher machen, so könnte diese höhere Gabel als Zwischengabel zwischen  $C_0^4$  und  $C_*^4$  benutzt werden, wobei es sich möglicherweise erreichen liess, dass zunächst die Schwebungen  $a$  zwischen  $C_0^4$  und  $C^4$  und sodann die Schwebungen  $b$  zwischen  $C_0^4$  und  $C_*^4$  gezählt werden könnten, wonach dann  $(a + b)$  als der Unterschied von  $C_0$  und  $C_*^4$  erhalten würde. Dies Höhermachen geht aber nicht und musste nun meine Resonanzmethode zur Anwendung kommen, wobei selbstverständlich die Resultate, welche schon bezüglich der  $C$  und  $C_0$  im vorausgehenden vorliegen, benutzt werden.

Ich gehe von der Gabel  $C_*^4$  aus und nehme an, dass diese als Normalgabel, von König geliefert, auch wirklich 2048 v. d. macht. Die Resonanzmethode ergab für diese Gabel beim Stahlstab 5 Knoten auf einer Länge von 227,6 mm, während für dieselbe Anzahl Knoten bei der Gabel  $C^4$  eine Länge gleich 229,0 mm erhalten wurden. Es war demgemäss

$$C^4 = C_*^4 \cdot \frac{227,6^2}{229,0^2} = 2023,$$

d. h. das Appunn'sche  $C^4$  wich vom Normal  $C_*^4$  um - 25 Schwingungen ab.

Das  $C_*^5$  lieferte 5 Knoten bei einer Länge von 160,5 mm, mithin war, wenn wir als Vergleichsgabel  $C_*^4$  annehmen

$$C_*^5 = C_*^4 \cdot \frac{227,6^2}{160,5^2} = 4118,$$

also nach diesem Versuche um + 22 Schw. mehr als die Angabe König's mit 4096. Als nun  $C^5$  eingestellt wurde, musste die Länge des frei schwingenden Stabes auf 161,8 mm gebracht werden. Es ist mithin hiernach

$$C^5 = C_*^5 \cdot \frac{160,5^2}{161,8^2} = 4052,$$

welches von unserem Werthe 4118 um  $-66$  Schwingungen abweicht, d. h. auch das Appunn'sche  $C^6$  ist merklich tiefer als das Normal  $C_*^5$  König's, was sich auch durch *zahlreiche* Schwebungen, die nicht mehr gezählt werden konnten, zu erkennen gab.

Das  $C_*^6$  lieferte 10 Knoten beim Stahlstab und einer Länge von 216,9 mm. Mithin war, wenn wir  $C_*^4$  mit 2048 Schwingungen, mit 5 Knoten und einer Länge von 227,6 mm zu Grunde legen:

$$C_*^6 = C_*^4 \cdot \frac{21^3}{11^3} \cdot \frac{227,6^2}{216,9^2} = 8219,$$

welcher Werth um  $+27$  Schwingungen von dem von König angegebenen Werthe 8192 abweicht. Das  $C^6$  lieferte 10 Knoten bei einer Länge von 229,0 mm; folglich verhält sich

$$\frac{C^6}{C_*^6} = \frac{227,6^2}{229,0^2},$$

wonach sich Appunn's  $C^6$  gleich 8123, d. h. um  $=96$  Schwingungen vom Normal  $C_*^6$  verschieden ergibt.

Von ganz besonderem Interesse war es nun die Schwingungszahl des  $C_*^7$  nach meiner Methode zu erhalten. Es wurden für drei Längen des Stahlstabes die Anzahl der Knoten bestimmt und ergab sich

Knoten	$n$	$(2n-1)$	$L$
10	11	21	153,4
12	13	25	182,3
14	15	29	211,0

Hiernach berechnet sich der mittlere

$$\log \frac{(2n-1)}{L} = 0,13755 - 1.$$

Als Vergleichsgabel wurde  $C_*^4$  genommen und ergab sich

Knoten	$n$	$(2n-1)$	$L$
3	4	7	144,3
4	5	9	186,2
5	6	11	227,2

woraus sich der mittlere

$$\log \frac{(2n-1)}{L} = 0,68477 - 2$$

Betracht, als die König'schen Gabeln mit denen der Appunn'schen Apparate verglichen wurden, wobei sich herausstellte, dass auch hier wesentliche Differenzen stattfinden. Ich hielt es im Interesse der Sache, dass auch diese Abweichungen festgestellt wurden.

Die Gabeln  $C^4$  und  $C_0^4$  waren sehr nahe unisono; dagegen zeigte sich  $C_*^4$  wesentlich höher und lieferte mit jeder Gabel  $C_0^4$  und  $C^4$  Appunn's so zahlreiche Stösse, dass diese direct nicht festzustellen waren. Liesse sich nun eine der Gabeln  $C^4$  oder  $C_0^4$  höher machen, so könnte diese höhere Gabel als Zwischengabel zwischen  $C_0^4$  und  $C_*^4$  benutzt werden, wobei es sich möglicherweise erreichen liess, dass zunächst die Schwebungen  $a$  zwischen  $C_0^4$  und  $C^4$  und sodann die Schwebungen  $b$  zwischen  $C_0^4$  und  $C_*^4$  gezählt werden könnten, wonach dann  $(a + b)$  als der Unterschied von  $C_0$  und  $C_*^4$  erhalten würde. Dies Höhermachen geht aber nicht und musste nun meine Resonanzmethode zur Anwendung kommen, wobei selbstverständlich die Resultate, welche schon bezüglich der  $C$  und  $C_0$  im vorausgehenden vorliegen, benutzt werden.

Ich gehe von der Gabel  $C_*^4$  aus und nehme an, dass diese als Normalgabel, von König geliefert, auch wirklich 2048 v. d. macht. Die Resonanzmethode ergab für diese Gabel beim Stahlstab 5 Knoten auf einer Länge von 227,6 mm, während für dieselbe Anzahl Knoten bei der Gabel  $C^4$  eine Länge gleich 229,0 mm erhalten wurden. Es war demgemäss

$$C^4 = C_*^4 \cdot \frac{227,6^2}{229,0^2} = 2023,$$

d. h. das Appunn'sche  $C^4$  wich vom Normal  $C_*^4$  um  $-25$  Schwingungen ab.

Das  $C_*^5$  lieferte 5 Knoten bei einer Länge von 160,5 mm, mithin war, wenn wir als Vergleichsgabel  $C_*^4$  annehmen

$$C_*^5 = C_*^4 \cdot \frac{227,6^2}{160,5^2} = 4118,$$

also nach diesem Versuche um  $+22$  Schw. mehr als die Angabe König's mit 4096. Als nun  $C^5$  eingestellt wurde, musste die Länge des frei schwingenden Stabes auf 161,8 mm gebracht werden. Es ist mithin hiernach

$$C^5 = C_*^5 \cdot \frac{160,5^2}{161,8^2} = 4052,$$



welches von unserem Werthe 4118 um  $-66$  Schwingungen abweicht, d. h. auch das Appunn'sche  $C^5$  ist merklich tiefer als das Normal  $C^5$  König's, was sich auch durch *zahlreiche* Schwebungen, die nicht mehr gezählt werden konnten, zu erkennen gab.

Das  $C^6$  lieferte 10 Knoten beim Stahlstab und einer Länge von 216,9 mm. Mithin war, wenn wir  $C^4$  mit 2048 Schwingungen, mit 5 Knoten und einer Länge von 227,6 mm zu Grunde legen:

$$C_*^6 = C_*^4 \cdot \frac{21^3}{11^3} \cdot \frac{227,6^2}{216,9^2} = 8219,$$

welcher Werth um  $+27$  Schwingungen von dem von König angegebenen Werthe 8192 abweicht. Das  $C^6$  lieferte 10 Knoten bei einer Länge von 229,0 mm; folglich verhält sich

$$\frac{C^6}{C_*^6} = \frac{227,6^2}{229,0^2},$$

wonach sich Appunn's  $C^6$  gleich 8123, d. h. um  $=96$  Schwingungen vom Normal  $C^6$  verschieden ergibt.

Von ganz besonderem Interesse war es nun die Schwingungszahl des  $C^7$  nach meiner Methode zu erhalten. Es wurden für drei Längen des Stahlstabes die Anzahl der Knoten bestimmt und ergab sich

Knoten	$n$	$(2n-1)$	$L$
10	11	21	153,4
12	13	25	182,3
14	15	29	211,0

Hiernach berechnet sich der mittlere

$$\log \frac{(2n-1)}{L} = 0,13755 - 1.$$

Als Vergleichsgabel wurde  $C^4$  genommen und ergab sich

Knoten	$n$	$(2n-1)$	$L$
3	4	7	144,3
4	5	9	186,2
5	6	11	227,2

woraus sich der mittlere

$$\log \frac{(2n-1)}{L} = 0,68477 - 2$$

berechnet. Ziehen wir diesen log von dem für  $C_*^7$  ab so erhalten wir 0,45 278, welcher log mit 2 multiplicirt, gleich

$$\log . q = 0,90\,556$$

wird, wonach sich

$$C_*^7 = C_*^4 . q = 16\,480$$

berechnet, welcher Werth von der König'schen Angabe 16 383 um + 96 Schwingungen abweicht. Dies Resultat muss aber zweifellos für beide Theile als ein sehr befriedigendes betrachtet werden. Denn 96 Schwingungen würden für die nächst tiefere Octave des  $C_*^6$  der Zahl 48 für  $C_*^5$  der Zahl 24 und für  $C_*^4$  der Zahl 12, d. h. 0,58 Proc., entsprechen.

Somit ist auch durch diese meine Resonanzmethode ein neues Mittel geschaffen, um die hohen Schwingungszahlen von Stimmgabeln und ebenso einer Menge anderer schwingender Körper *und zwar ohne jede Beihülfe des Ohrs*, sowohl mit verhältnissmässiger Leichtigkeit als auch mit befriedigender Sicherheit zu bestimmen.

Marburg, im Februar 1894.

### 3. Ueber die Beziehung von Gefrierpunktsdepression und osmotischem Druck von Lösungen; von C. Dieterici.

1. Die Frage nach der Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung einer wässrigen Lösung und ihrem osmotischen Druck gegen reines Wasser, ist zum Gegenstand einer Discussion zwischen Hrn. Arrhenius und mir geworden. Hr. Arrhenius hatte<sup>1)</sup> beweisen zu können geglaubt, dass bei wässrigen Lösungen die Proportionalität mit 1 Proc. Genauigkeit bis zu Concentrationen bestehe, welche  $15^{\circ}$  C. Gefrierpunktserniedrigung zeigen. Diesem Schlusse habe ich widersprochen<sup>2)</sup> und berechnet, dass die Proportionalität mit der angegebenen Genauigkeit nur zulässig ist, bis zu Lösungen, deren Gefrierpunktsdepression nur etwa  $0,5^{\circ}$  C. beträgt. In einer neueren Erwiderung<sup>3)</sup> kommt Hr. Arrhenius zu dem Schluss, dass die empirischen Daten, welche meiner Berechnung zu Grunde liegen, so grosse Unsicherheit in sich bergen, dass durch sie die Differenz in den Resultaten beider Berechnungsarten, die im Uebrigen beide theoretisch einwurfsfrei sind, hervorgebracht ist; er discutirt die möglichen Fehler, welche bei seiner Berechnung in Betracht kommen können und hält den obigen Satz bis zu  $-10^{\circ}$  C. aufrecht.

In mehreren Punkten seiner Erwiderung muss ich Hrn. Arrhenius Recht geben, in der Hauptsache jedoch nicht. Zunächst hat Hr. Arrhenius Recht, wenn er betont, dass der in Rede stehende Satz von der grössten Wichtigkeit für die Theorie der Lösungen ist, zweitens auch darin, dass in der That die Beobachtungen von W. Fischer<sup>4)</sup> über die Dampfdruckdifferenz zwischen Wasser und Eis bei Temperaturen unter  $0^{\circ}$ , auf welche sich meine Berechnung stützte, wesentliche Ungenauigkeiten zu enthalten scheinen, so dass

1) Sv. Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. 10. p. 90—92. 1892.

2) Dieterici, Wied. Ann. 50. p. 74—76. 1893.

3) Sv. Arrhenius, Wied. Ann. 51. p. 493—499. 1894.

4) W. Fischer, Wied. Ann. 28. p. 400—433. 1886.

die aus jener Berechnung gezogenen Schlüsse nicht zutreffen. Die neueren Beobachtungen von Juhlin<sup>1)</sup>, auf welche Hr. Arrhenius unsere Aufmerksamkeit lenkt, sind wohl genauer.

Die Hauptsache jedoch, die Behauptung von Hrn. Arrhenius, dass zwischen den Gefrierpunktsdepressionen und dem osmotischen Druck Proportionalität bestehe bis zu Temperaturen von  $-10^{\circ}$  C. kann weder allgemein noch auch im Allgemeinen bei wässerigen Lösungen aufrecht gehalten werden; sie trifft nur zu für solche wässerige Lösungen, welche keine Verdünnungswärme zeigen. Im Folgenden werde ich wesentlich strenger, als es bisher geschehen ist, die Beziehung ableiten, welche nothwendig zwischen den beiden in Rede stehenden Grössen bestehen muss. Dieselbe ist ganz allgemein für jedes Lösungsmittel und für Lösungen jeder Concentration gültig. Für einige wässerige Lösungen, für welche die nöthigen experimentellen Daten bekannt sind, ist dann eine Berechnung ausgeführt, welche zeigt, dass man mit Hülfe dieser neuen Gleichung die osmotische Arbeit aus der Gefrierpunktsdepression berechnen kann, selbst wenn diese  $50^{\circ}$  C. beträgt.

2. Es werde der von van't Hoff angegebene Kreisprocess ausgeführt, jedoch ohne jede beschränkende Annahme:

Man denke sich  $Mg$  einer Lösung beliebiger Concentration bei der Temperatur  $\vartheta'$ , der Gefriertemperatur der Lösung,  $c_1$  sei ihre spezifische Wärme. Man lasse die Gewichtseinheit des Lösungsmittels bei  $\vartheta'$  durch Entziehung der Wärme  $q'$  ausfrieren; bei dieser Operation wird keinerlei äussere Arbeit auch keine osmotische geleistet, denn Eis und Lösung haben bei  $\vartheta'$  gleiche Dampfspannung. Das gebildete Eis (spezifische Wärme  $c_e$ ) und die restirenden  $(M-1)gr$  Lösung von der spezifischen Wärme  $(c_1 + d c_1)$  erwärme man getrennt von einander auf  $\vartheta_0$ , die Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels durch Zufuhr der Wärme:

$$\int_{\vartheta'}^{\vartheta_0} ((M-1)(c_1 + d c_1) + c_e) d\vartheta.$$

Bei  $\vartheta_0$  lasse man durch Zufuhr der Schmelzwärme  $S_0$ , des reinen Lösungsmittels, das Eis schmelzen und lasse darauf

1) Juhlin, Bihang d. Stockh. Ac. 17. Afd. 1 Nr. 1. 1891.

das gebildete Wasser in die Lösung hineindiffundiren. Damit dieser Diffusionsvorgang reversibel sei, muss man sich vorher die Lösung in einer Zelle mit halbdurchlässiger Membran unter den osmotischen Druck gebracht denken; das zutretende Wasser leistet dann Arbeit gegen diesen und um die Temperatur des Systems constant zu erhalten ist demgemäss nicht nur zuzuführen die Verdünnungswärme  $v_0$  <sup>1)</sup>, welche man gewöhnlich beobachtet, wenn man die Gewichtseinheit Wasser zur Lösung einfach zugiesst, sondern diese vermehrt um die der osmotischen Arbeit  $\Pi_0$  äquivalente Wärme also

$$v_0 + \frac{1}{J} \cdot \Pi_0.$$

Die gesammte Lösung kühle man wieder auf  $\vartheta'$  ab durch Entziehung der Wärme:

$$\int_{\vartheta'}^{\vartheta_0} M \cdot c_l d\vartheta.$$

Der Kreisprocess ist reversibel; bei seiner Ausführung muss man, streng genommen, sich die Flüssigkeiten stets unter dem Druck der Dampfspannungen denken; man begeht jedoch keinen merklichen Fehler, wenn man statt dessen den Atmosphärendruck setzt. Sieht man die in Betracht kommenden specifischen Wärmen als von der Temperatur unabhängig an, so gibt der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie die Gleichung:

$$(1) \quad -\frac{q'}{\vartheta'} - [c_l - (M-1)dc_l - c_e] \ln \frac{\vartheta_0}{\vartheta'} + \frac{S_0 + v_0 + \frac{1}{J} \cdot \Pi_0}{\vartheta_0} = 0.$$

Aus dieser Gleichung erhält man mit van't Hoff und Ostwald <sup>2)</sup> die van't Hoff'sche Gleichung, indem man erstens das zweite Glied gleich 0 setzt, zweitens  $q' = S_0 + v_0 = S_0$  setzt, also sagt: bei dem ganzen Kreisprocess sinkt nur die Schmelzwärme  $S_0$  des reinen Lösungsmittels vom Temperaturniveau  $\vartheta_0$  auf dasjenige  $\vartheta'$ . Beide Vereinfachungen sind für sehr verdünnte Lösungen zulässig. Bevor im Folgenden irgend eine

1) In meiner letzten Arbeit ist p. 71 statt der Verdünnungswärme durch 1 g Wasser fälschlich die Lösungswärme in 1 g Wasser eingeführt. Ich berichtige hiermit diesen Irrthum, auf den auch Hr. Ostwald (Zeitschr. f. phys. Chem. 13. p. 135. 1894) hinweist.

2) Ostwald, Allgem. Chem. 1. p. 759. 1891.

Vernachlässigung zugelassen wird, sei kurz folgende Ueberlegung angestellt. Denkt man sich den Kreisprocess mit der wässerigen Normallösung eines binären Electrolyten ausgeführt, so wissen wir, dass für die Gewichtseinheit des Wassers  $S_0 = 80$  cal. ist,  $\vartheta_0 - \vartheta'$  etwa  $3,5^\circ$  C.; somit kann nur  $80 \cdot 3,5 / 273$  oder rund 1 Calorie in Arbeit umgesetzt werden. Die in Arbeit verwandelte Wärme ist also ausserordentlich klein und deshalb muss bei Vernachlässigungen von Wärmemengen im Kreisprocess sehr vorsichtig zu Werke gegangen werden, denn bei der Kleinheit der in Arbeit umgesetzten Wärme kommen schon geringe Vernachlässigungen merklich in Betracht.

Um die in Gleichung (1) vorkommenden Wärmegrössen mit einander in Beziehung zu setzen, denke man sich bei der Temperatur  $\vartheta'$  1 g Eis und  $(M - 1)$  g Lösung von der specifischen Wärme  $(c_l + d c_l)$  gegeben, so kann man:

1. Das Eis bei  $\vartheta'$  in der Lösung schmelzen ( $q'$ ) und dann die gesammte Lösung auf  $\vartheta_0$  erwärmen ( $M \cdot c_l (\vartheta_0 - \vartheta')$ );

2. das Eis und die Lösung getrennt auf  $\vartheta_0$  erwärmen  $[(M - 1)(c_l + d c_l) + c_e](\vartheta_0 - \vartheta')$ , hier das Eis schmelzen ( $S_0$ ) und dann das gebildete Wasser einfach zur Lösung zugiessen ( $v_0$ );

3. das Eis allein auf  $\vartheta_0$  erwärmen ( $c_e(\vartheta_0 - \vartheta')$ ), es schmelzen ( $S_0$ ), als Wasser wieder auf  $\vartheta'$  unterkühlen ( $c_w(\vartheta_0 - \vartheta')$ ), es dann zur Lösung zugiessen ( $v'$ ) und die ganze Lösung endlich auf  $\vartheta_0$  erwärmen ( $M \cdot c_l(\vartheta_0 - \vartheta')$ ).

Bei allen drei Aenderungen des Systemes tritt weder Arbeit von aussen in das System ein, noch wird eine merkliche Arbeit nach aussen abgegeben; folglich stellen die auftretenden Wärmemengen die gesammte Energieänderung des Systemes zwischen Anfangs- und Endzustande dar. Nach dem ersten Hauptsatz ist also:

$$q' + M \cdot c_l (\vartheta_0 - \vartheta') = ((M - 1)(c_l + d c_l) + c_e)(\vartheta_0 - \vartheta') + S_0 + v_0 \\ = S_0 + v' - (c_w - c_e)(\vartheta_0 - \vartheta')$$

oder

$$(2) \quad q' = S_0 + v_0 - [c_l - (M - 1)d c_l - c_e](\vartheta_0 - \vartheta')$$

und

$$(2a) \quad q' = S_0 + v' - (c_w - c_e)(\vartheta_0 - \vartheta').$$

Führt man die Gleichung (2) in die Gleichung (1) ein, indem man in dieser

$$\ln \frac{\vartheta_0}{\vartheta'} = \ln \left( 1 + \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right) = \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} - \frac{1}{2} \left( \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right)^2 + \frac{1}{3} \left( \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right)^3 \dots$$

setzt<sup>1)</sup>, so kommt:

$$- \frac{q'}{\vartheta'} - \frac{S_0 + v_0 - q'}{\vartheta'} \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} + \frac{1}{3} \left( \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right)^2 \dots \right] + \frac{S_0 + v_0}{\vartheta_0} = - \frac{1}{J} \frac{\Pi_0}{\vartheta_0}$$

und vereinfacht:

$$\frac{1}{J} \cdot \Pi_0 = (S_0 + v_0) \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} - \frac{1}{2} (S_0 + v_0 - q') \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} + \frac{1}{3} (S_0 + v_0 - q') \left( \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right)^2 \dots$$

Wir wissen nun, dass die Lösungswärmen verhältnissmässig wenig sich mit der Temperatur ändern, denn thäten sie es, so könnte nicht das von Babo'sche Gesetz mit so grosser Annäherung bestehen.<sup>2)</sup> Die Differenzen der Lösungswärmen, oder die Verdünnungswärmen, werden in noch viel höherem Maasse von der Temperatur unabhängig sein. Wir werden also gewiss nur einen sehr kleinen Fehler begehen, wenn wir

$$v' = v_0$$

setzen, d. h. die Wärme, welche entwickelt wird, wenn man 1 Gramm Wasser zu einer Lösung zugiesst, ist dieselbe, wenn man diese Operation bei  $\vartheta_0$  oder  $\vartheta'$  ausführt, natürlich vorausgesetzt, dass Wasser und Lösung gleiche Temperaturen haben. Mit Hülfe dieser Annahme erhält man dann unter Benutzung der Gleichung (2a) die Beziehung:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} \Pi_0 &= J \left\{ (S_0 + v_0) \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} - \frac{1}{2} (c_w - c_e) \vartheta_0 \left( \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} (c_w - c_e) \vartheta_0 \left( \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right)^2 \dots \right\} \end{aligned} \right.$$

1) Man kann natürlich auch nach der Reihe für  $\ln(1-x)$  entwickeln, erhält aber nicht bequemere Gleichungen.

2) Dieterici, Wied. Ann. 45. p. 208—216. 1892.



Diese Gleichung gestattet die osmotische Arbeit bei der Gefriertemperatur des Lösungsmittels  $\vartheta_0$  zu berechnen aus dem mechanischen Aequivalent der Wärme  $J$ , der Schmelzwärme  $S_0$  des Lösungsmittels bei  $\vartheta_0$ , der Verdünnungswärme  $v_0$ , den Gefriertemperaturen  $\vartheta_0$  des Lösungsmittels und  $\vartheta'$  der Lösung und der Differenz  $(c_w - c_e)$  der specifischen Wärmen des Lösungsmittels in flüssigem und festen Zustande. Die Gleichung gilt allgemein für jedes Lösungsmittel und für Lösungen jeder Concentration, sie enthält nur die eine vereinfachende Annahme, dass  $v_0 = v'$  gesetzt ist. — Die van't Hoff'sche Gleichung folgt aus der obigen, indem man nur das erste Glied berücksichtigt und in ihm  $v_0 = 0$  setzt. Auch die auf ganz anderem Wege abgeleitete Gleichung von Arrhenius ist in ihr enthalten, denn unter Benutzung der hier gebrauchten Zeichen kann man nach einigen Vereinfachungen die Gleichung von Arrhenius<sup>1)</sup> in die Form:

$$\Pi_0 = J \left\{ S_0 \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} - \left( \frac{\vartheta_0}{\vartheta'} - \frac{1}{2} \right) (c_w - c_e) \vartheta_0 \left( \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta_0} \right)^2 + \frac{1}{3} (c_w - c_e) \vartheta_0 \left( \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta_0} \right)^3 \dots \right\}$$

bringen und erkennt dann, dass der wesentlichste Unterschied darin besteht, dass bei Arrhenius die Verdünnungswärme  $v_0$  vernachlässigt ist. Um zu beurtheilen, innerhalb welcher Grenzen Proportionalität zwischen  $\vartheta^0 - \vartheta'$  und  $\Pi_0$  besteht, sei zunächst  $v_0 = 0$  gesetzt und die Gleichung (3) in der Form:

$$\Pi_0 = (\vartheta_0 - \vartheta') J \left\{ \frac{S_0}{\vartheta'} - \frac{1}{2} (c_w - c_e) \frac{\vartheta_0}{\vartheta'} \left( \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right) + \frac{1}{3} (c_w - c_e) \frac{\vartheta_0}{\vartheta'} \left( \frac{\vartheta_0 - \vartheta'}{\vartheta'} \right)^2 \dots \right\}$$

geschrieben. Dann muss, damit Proportionalität zwischen  $\Pi_0$  und  $\vartheta_0 - \vartheta'$  bestehe, der in der Klammer stehende Ausdruck von  $\vartheta'$  unabhängig sein. Das ist er im allgemeinen nicht, vielmehr ist er im allgemeinen nahezu umgekehrt proportional  $\vartheta'$ , weil im allgemeinen das zweite Glied gegen das erste verschwindend klein ist. Eine Ausnahme bildet nur Wasser; führt man nämlich die für Wasser gültigen Daten ein, so ergibt sich die auffallende Thatsache, dass die durch die Ab-

1) Arrhenius, Wied. Ann. 51. p. 497. 1894. Gleichung (3).

nahme von  $\vartheta'$  bedingte Zunahme des ersten Gliedes in der Klammer, fast ganz aufgehoben wird durch die Verminderung, welche das zweite Glied bringt, sodass für Wasser der in Klammer stehende Ausdruck innerhalb weiter Temperaturgrenzen nahezu constant gleich  $S_0/\vartheta_0$  ist. Bei  $10^\circ$  beträgt die Abweichung nur etwa  $\frac{2}{3}$  Procent.

Die Berechnung von Hrn. Arrhenius ist nur für Wasser ausgeführt, seine Folgerung, dass die osmotische Arbeit (nicht Druck) der Gefrierpunktsverminderung innerhalb weiter Temperaturgrenzen proportional sei ist also für wässrige Lösungen, für welche  $v_0 = 0$  ist, zutreffend.

Wir müssen aber im Auge behalten, dass diese Proportionalität nicht eine naturnothwendige Beziehung zwischen osmotischer Arbeit und Gefrierpunktsdepression ist, sondern lediglich eine nur beim Wasser auftretende Compensation bedingt durch die abnorm grosse Differenz der specifischen Wärmen in flüssigen und festen Zustände.

Die bisherigen Folgerungen galten unter der Voraussetzung  $v_0 = 0$ . Das Auftreten dieser Verdünnungswärme in Gleichung (3) modificirt aber wesentlich auch beim Wasser die bisherigen einfachen Schlüsse.

Der Einfluss der Verdünnungswärme wird gewöhnlich vernachlässigt, indem man die Menge der ursprünglichen Lösung so gross annimmt, dass bei Zusatz der Gewichtseinheit Wasser keine merkbare Concentrationsänderung, also auch keine merkbare Verdünnungswärme auftritt. Das ist jedoch nicht richtig, denn in diesem Falle wird die in der Masseneinheit auftretende

1) Beim Wasser ist nämlich, berechnet auf die Gewichtseinheit:  $S_0 = 80$  cal und der Factor des zweiten Gliedes:

$$\frac{1}{2}(c_w - c_e) \vartheta_0 = \frac{1}{2} \cdot 0,475 \cdot 273 = 65 \text{ cal}$$

also nahezu gleich  $S_0$ . Dagegen ist für Essigsäure:

$$S_0 = 44,34 \text{ cal jedoch } \frac{1}{2}(c_w - c_e) \vartheta_0 = \frac{1}{2}(0,51 - 0,46) 289,55 = 7,24 \text{ cal}$$

und für Benzol:

$$S_0 = 30,1 \text{ und } \frac{1}{2}(c_w - c_e) \vartheta_0 = \frac{1}{2}(0,332 - 0,315) 278,5 = 2,37.$$

Bei den letzten beiden Lösungsmitteln ist also der Factor des zweiten Gliedes sehr klein gegen den des ersten Gliedes der Klammer, es wird also nicht die Veränderung des ersten Gliedes durch das zweite compensirt.

Wärme in demselben Maasse klein, als die Zahl der Masseneinheiten, auf welche sich die Verdünnung erstreckt, gross wird. Daher ist die Grösse  $v_0$  eine von der Masse der Lösung unabhängige Grösse; sie ist diejenige Wärme, welche auftritt, wenn man eine Lösungsmenge, welche bei der gegebenen Concentration die Gewichtseinheit des gelösten Körpers enthält, mit der Gewichtseinheit des Lösungsmittels bei constant erhaltener Concentration verdünnt.

Dass die Verdünnungswärme auf die Gefrierpunktsdepressionen von Einfluss sein muss, ist auch von Hrn. Nernst<sup>1)</sup> schon bemerkt. Dieselbe kann positiv oder negativ sein, also gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen mit  $S_0$  haben, je nachdem beim Verdünnen der Lösung Abkühlung oder Erwärmung auftritt. Um ihren Einfluss erkennen zu lassen ist im Folgenden eine Berechnung für die wässerigen Lösungen von NaCl, KCl und  $\text{CaCl}_2$  ausgeführt. Bei den ersteren beiden Salzen beträgt sie bei Lösungen von etwa  $10^0$  Gefrierpunktsdepression etwa 3 Proc. der Gefrierwärme, bei den concentrirtesten  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen 9 Proc.

3) Ich führe den Vergleich für wässrige Lösungen von NaCl und KCl in folgender Weise.

Die Gefrierpunktsdepressionen für diese Salzlösungen sind von Rüdorff<sup>2)</sup> (R) und de Coppet<sup>3)</sup> (C) gegeben und in den folgenden Tabellen unter  $(\theta_0 - \theta')$  den in Vielfachen der Normallösung<sup>4)</sup> ( $n$ ) gemessenen Concentrationen entsprechend aufgeführt. Für dieselben Lösungen sind von Hrn. R. Scholz<sup>5)</sup> die Lösungswärmen  $L_0$  für 1 gr Salz bei  $0^0$  beobachtet. Das Resultat jener Beobachtungen ist durch eine Gleichung für  $L_0$  angegeben. Aus ihr folgt  $v_0$  bei einer  $n$ -fach Normallösung für 1 gr Wasser durch die Gleichung:

$$v_0 = \left( \frac{\partial L_0}{\partial n} \right) n^2 \cdot \frac{M_s}{1000}$$

Der so gewonnene Werth von  $v_0$  ist mit  $M_w = 18$ , dem Mole-

1) W. Nernst, Gött. Nachr. 12. p. 9. 1892.

2) Rüdorff, Pogg. Ann. 114. p. 71—77. 1861.

3) de Coppet Ann. chim. phys. (4) 25. p. 505—515. 1872.

4) Als Normallösung gilt diejenige, welche das Moleculargewicht  $M_s$  des gelösten Körpers in Gramm in 1000 gr Lösungsmittel gelöst enthält.

5) R. Scholz, Wied. Ann. 45. p. 194—206 1892.

culargewicht des Wassers multiplicirt also auf das Gramm-molecül bezogen.  $v_0$  hat bei beiden Salzen dasselbe Vorzeichen, wie  $S_0$ , d. h. beim Verdünnen tritt Abkühlung ein. Ferner ist  $S_0 = 79,87 \cdot 18 = 1437$  cal.  $J = 432,5$  gm = 43,25 kgcm;  $(c_w - c_s) = 18 \cdot 0,475$  cal/°C nach den Beobachtungen von Petterson. Aus diesen Grössen ist dann nach Gleichung (3) die Grösse  $\Pi_0$  berechnet. Dieselbe Grösse lässt sich nach der van't Hoff'schen Gleichung

$$(4) \quad \Pi_0 = R \vartheta_0 \cdot \ln \frac{p_\omega}{p_s}$$

berechnen, worin  $R$  die Gasconstante des Wassers nach meinen früheren Messungen<sup>1)</sup> gleich

$$18 \cdot 4,7095 \frac{\text{kg cm}}{^\circ\text{C}}, \quad p_\omega = 4,620 \text{ mm Hg}$$

gesetzt ist, und die Werthe für  $p_s$  aus meinen Dampfspannungsmessungen entnommen sind. In beiden Berechnungsarten ergibt sich  $\Pi_0$  gemessen in kg/cm<sup>2</sup>; der nach den Dampfspannungsmessungen mögliche Fehler ist zugesetzt.

Tabelle I.

$$\text{NaCl} \quad M_s = 58,5 \quad L_0 = 34,06 - 7,469 \cdot n + 0,5504 n^2$$

Concentration	$\vartheta_0 - \vartheta'$	$\vartheta'$	$M_\omega \cdot v_0$	$\Pi_0$	$p_s$	$R \vartheta_0 \ln \frac{p_\omega}{p_s}$
			cal.	kg/cm <sup>2</sup>	mm Hg	kg/cm <sup>2</sup>
0,5 n	1,755° (R)	271,245°	1,90	400,5	4,540 <sup>2)</sup>	400,3 ± 25
	1,696 (C)	271,3		387,1		
n	3,510 (R)	269,5	6,9	804,5	4,460	815,9 ± 25
	3,393 (C)	269,6		778,5		
2 n	7,020 (R)	266,0	22,9	1630,0	4,300	1656 ± 25
	7,20 (C)	265,8		1672,0		
3 n	11,04 (R)	262,0	41,2	2600	4,125	2625 ± 25
	11,50 (C)	261,5		2708		
4 n	16,35 (C)	256,65	54,7	3905	3,930	3741 ± 25
5 n	21,45 (C)	251,55	56,5	5150	3,722	5001 ± 25

1) Dieterici, Wied. Ann. 42. p. 525. 1891; 45. p. 230. 1892; 50. p. 61—62. 1893.

2) Nicht direct gemessen.

Tabelle II.

KCl.  $M_s = 74,5$   $L_o = 71,99 - 5,25 n + 0,402 n^2$ 

Concentration	$\vartheta_o - \vartheta'$	$\vartheta'$	$M_{\infty} \cdot v_o$	$H_o$	$P_s$	$R \vartheta_o \ln \frac{P_{\infty}}{P_s}$
			cal.	kg/cm <sup>2</sup>	mm Hg	kg/cm <sup>2</sup>
0,5 n	1,66° (R.u.C.)	271,34	1,63	377,8	4,546	372,5 ± 25
"	3,325 (R.u.C.)	269,675	5,96	761,7	4,472	752 ± 25
2 n	6,67 (R.u.C.)	266,33	19,5	1545	4,326	1520 ± 25
3 n	10,02 (C.)	262,98	34,26	2348	4,190	2261 ± 25
3,6 n	12,15 (C.)	260,85	41,0	2864	4,113	2691 ± 25

Zu der in den Tabellen gegebenen Berechnung sind einige Bemerkungen nöthig. Bei NaCl-Lösungen von den Concentrationen 0,5 n und n stimmt die Berechnung von  $H_o$  nach Gleichung (3) mit derjenigen aus meinen Dampfspannungsmessungen fast vollkommen, wenn man Rüdorffs Beobachtungen zu Grunde legt. Weniger gut stimmt die Berechnung nach Coppet's Daten. Bei 2 n und 3 n liegt das Resultat der Dampfspannungsberechnung gerade mitten zwischen den Gefrierpunktsberechnungen. Für 4 n und 5 n bleiben nur Coppet's Daten; dieselben geben vermuthlich zu grosse Depressionen, denn bei jenen älteren Beobachtungen wird nicht mit der Sorgfalt, die wir heute verlangen, auf die Concentrationsänderung der Lösung beim Ausfrieren geachtet sein. Die angegebenen Gefrierpunktsdepressionen beziehen sich also eigentlich auf concentrirtere Lösungen; und dadurch ist die Abweichung bedingt.

Bei KCl gehen Rüdorffs und Coppets Beobachtungen bis 2 n ziemlich gut zusammen; entsprechend ist auch die Uebereinstimmung der  $H_o$  hier eine bessere, als bei NaCl. Für die höheren Concentrationen gilt dasselbe, wie bei NaCl.

Ein Salz, dessen Verdünnungswärme das entgegengesetzte Vorzeichen hat, als bei den vorigen Lösungen, ist  $\text{CaCl}_2$ , dasselbe löst sich unter Wärmeabsorption, bei Verdünnung tritt aber Wärmeentwicklung auf oder mit anderen Worten: die Lösungswärme wächst mit der Concentration. In neuester Zeit hat Hr. Sp. U. Pickering<sup>1)</sup> Gefrierpunkte und Lösungswärmen,

1) Sp. U. Pickering, Chem. Berichte. 26. p. 2766—2771. 1893 und 27. p. 67—75. 1894.

letztere bei 17,8°C beobachtet. Seine Curve der Lösungswärme zeigt einen recht unregelmässigen Verlauf, sie zeigt „Knicke“ und lässt sich nicht durch eine Gleichung darstellen. Ich habe mir daher die Beobachtungen aufgezeichnet, eine möglichst glatte Curve durch sie gezogen und die Verdünnungswärme graphisch ermittelt. Die Dampfspannungen entnehme ich meinen Beobachtungen; da dieselben nicht genau für die in Betracht kommenden Concentrationen beobachtet sind, wurde zwischen den Beobachtungen graphisch interpolirt. Die hierdurch entstehende Unsicherheit kommt nur bei den geringen Concentrationen in Betracht, sie ist in der Tabelle dadurch bemerkt, dass zwei Werthe für  $p_s$ , die beiden möglichen Curvenablesungen angegeben sind. Die Concentrationen sind auf trockenes Salz ohne Krystallwasser berechnet. Die Tabelle ist ebenso, wie die vorigen, angeordnet. Auch Rüdorff's Daten sind berücksichtigt.

Tabelle III.

CaCl<sub>2</sub>  $M_s = 110,65$   $v_0$  von entgegengesetztem Vorzeichen wie  $S_0$ 

Concentration	$\vartheta_0 - \vartheta$	$\vartheta'$	$M_\infty \cdot v_0$	$\Pi_0$	$p_s$	$R \vartheta_0 / n \frac{p_\infty}{p_s}$
			cal	kg/cm <sup>2</sup>	mm Hg	
0,5 n	2,479° (R.)	270,52	1,04	565,0	4,512	547,5
	2,576 (P.)	270,42		587,0	4,505	588,4
n	4,957 (R.)	268,04	5,6	1130,0	4,381	1229,0
	5,873 (P.)	267,13		1338,0	4,375	1261,0
2 n	15,43 (P.)	257,6	22,4	3491,0	3,972	3497,0
3 n	29,70 (P.)	243,3	54,7	6610,0	3,450	6760,0
3,912 n	47,90 (P.)	225,2	120,2	10143,0	2,960	10304,0

Die Rüdorff'schen Beobachtungen geben zu kleine Werthe für  $\Pi_0$ , Pickering's Beobachtung für 0,5 n stimmt vollkommen; dagegen lässt seine Beobachtung für die Normallösung ein erheblich grösseres  $\Pi_0$  berechnen, als es nach den Dampfspannungsbeobachtungen zulässig erscheint. Die Ursache dieser Differenz kann in dem Werthe der Verdünnungswärme liegen; denn in der Nähe dieser Concentration zeigt Pickering's Curve der Lösungswärme einen jener „Knicke“; der Curve genau folgend müsste man  $v_0$  für diese Concentration viel höher berechnen, also  $\Pi_0$  kleiner, als es geschehen ist. Ich habe mich trotzdem gescheut diesem unregelmässigen Curvenverlauf

Rechnung zu tragen. Bei den höheren Concentrationen  $2n$ ,  $3n$ ,  $4n$  tritt eine ganz auffallend gute Uebereinstimmung der beiden Berechnungen des  $\Pi_0$  aus Gefrierpunktsdepressionen einerseits und Dampfspannungsverminderung andererseits zu Tage. Hier zeigt sowohl die Lösungscurve von Pickering einen glatten Verlauf, andererseits kommen die möglichen Fehler von  $\vartheta_0 - \vartheta'$  und  $p_\infty - p_s$  nicht merklich in Betracht, weil beide Grössen verhältnissmässig gross sind. Bei der Concentration  $3,912n$  beträgt die Verdünnungswärme etwa 9 Proc. der Gefrierwärme, das quadratische Glied der Reihe in Gleichung (3) mehr als 20 Proc., das Glied dritter Potenz von  $\vartheta_0 - \vartheta' / \vartheta'$  etwa 3 Proc. des ersten Gliedes; auch das vierte Glied ist noch berücksichtigt. Ich muss gestehen, dass ich selbst über die gute Uebereinstimmung nicht wenig erstaunt war und kann hierin nur den Beweis erblicken, dass sich aus guten Gefrierpunktsbeobachtungen nach Gleichung (3) die osmotische Arbeit mit der gleichen Sicherheit auch bei sehr hohen Concentrationen berechnen lässt, wie aus guten Dampfspannungsbeobachtungen.

Nach dem Vorstehenden ist es von erhöhtem Interesse geworden die Lösungs- und Verdünnungswärmen der verschiedenen Körper in verschiedenen Lösungsmitteln kennen zu lernen. Es ist zu wünschen, dass das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial in dieser Richtung eine möglichst vielseitige Bereicherung erfährt.

Breslau, März 1894.



**4. Ueber die Absorption des Wasserstoffs  
im Wasser und in wässerigen Lösungen; von  
Paul Steiner.**

(Hierzu Taf. II Fig. 4—6.)

Die Natur der Kräfte, die bei der Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit thätig sind, liegt noch im Dunkeln. Wohl ist in manchen Fällen — besonders bei sehr starker Absorption — anzunehmen, dass die Vorgänge in das Gebiet der Chemie gehören. Ob aber dahin alle Absorptionserscheinungen zu verweisen sind, oder ob für sie im allgemeinen eine mechanische Erklärung möglich ist, weiss man nicht. Es ist auch fraglich, ob die Absorption von Gasen und die Lösung fester Körper zu einer und derselben Klasse von Erscheinungen gehören, und noch ganz unbekannt ist es, woher die Unterschiede der Absorptionscoefficienten desselben Gases für verschiedene Flüssigkeiten rühren.

In der Hoffnung, es würden eher als Versuche mit einheitlichen Flüssigkeiten solche mit Lösungen Anhaltspunkte zur Beantwortung dieser Fragen liefern können, ist die vorliegende Arbeit unternommen. Die Anregung zu ihr verdanke ich Hrn. Prof. Kohlrausch, dem ich an dieser Stelle hierfür, wie für die stets gleich freundliche Unterstützung während der Ausführung der Untersuchung meinen wärmsten Dank auszusprechen mir erlaube.

Ueber die Absorption in Lösungen liegen bisher nur für ein Gas Untersuchungen in grösserem Umfange vor, für die Kohlensäure. Kleinere Beiträge sind von verschiedenen Forschern<sup>1)</sup> geliefert worden. Bei weitem am wichtigsten sind die Arbeiten Setschenow's.<sup>2)</sup> In diesen wird zwar eine

1) Vgl. Ostwald, Lehrb. der allg. Chem. (2) 1. p. 625 ff. 1893.

2) Setschenow, Pflüger's Archiv. 8. p. 1. 1873; Mém. de l'Acad. imp. des Sciences de St. Pétersbourg (7) 22. Nr. 6. 1875; 34. Nr. 3. 1886; 35. Nr. 7. 1887; Bulletin de l'Acad. imp. des Sciences de St. Pétersbourg. 22. p. 102. 1877; Nouv. Mém. de la Soc. imp. des Naturalistes de Moscou. 15. Nr. 6. 1889; Zeitschr. für phys. Chem. 4. p. 117. 1889; Ann. Chim. Phys. (6) 25. p. 226. 1892.

theoretische Ausbeutung der Versuchsergebnisse angestrebt; doch wird dabei einestheils die specifisch chemische Wirkung der Kohlensäure als einer schwachen Säure in den Vordergrund gestellt, andererseits bleibt Setschenow bei wenig begründeten Hypothesen oder bei empirischen Formeln stehen.

Einfache Ergebnisse sind ja auch bei Kohlensäure wegen ihrer chemischen Wirksamkeit, vielleicht auch wegen der Grösse ihres Absorptionscoefficienten, weniger zu erwarten. Noch mehr gilt dies von Ammoniak, das von Raoult<sup>1)</sup> und Delépine<sup>2)</sup>, und von Chlor, das von Kumpf<sup>3)</sup> und Goodwin<sup>4)</sup> untersucht wurde.

Das Verhalten chemisch indifferenten Gase gegen Lösungen ist nur in sehr geringem Umfange erforscht worden. Es sind Arbeiten vorhanden über die Löslichkeit der Luft und der einzelnen in ihr enthaltenen Gase im Meerwasser<sup>5)</sup>, unter denen besonders die von Hamberg<sup>6)</sup> zu erwähnen ist, der die Stickstoffabsorption von Meerwasser bei verschiedenen Concentrationen und verschiedenen Temperaturen untersucht hat. Ausserdem ist mir nur eine Arbeit von Lubarsch<sup>7)</sup> bekannt über die Absorption des Stickoxyds in Schwefelsäurelösungen und eine kurze „vorläufige“ Notiz desselben Verfassers<sup>8)</sup> über die Absorption von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd in Gemischen von Wasser und Alkohol.

Um allgemeine Gesichtspunkte zu liefern, schien es mir am besten, ein chemisch indifferentes Gas von kleinem Absorptionscoefficienten in seinem Verhalten zu einer Reihe von Salzlösungen zu untersuchen. Es wird sich freilich zeigen, dass auch hier die Erscheinungen noch sehr mannigfaltig und complicirt sind.

Als Lösungsmittel wurde immer Wasser gewählt; die gelösten Körper waren zwölf verschiedene Salze und Zucker.

1) Raoult, Ann. Chim. Phys. (5) **1**. p. 262. 1874.

2) Delépine, Journ. Pharm. Chim. (5) **25**. p. 496. 1892.

3) Kumpf, Diss. Graz 1881; Beibl. p. 276. 1882.

4) Goodwin, Chem. Ber. **15**. p. 3039. 1882.

5) Vgl. hierzu z. B. Petterson und Sonden, Chem. Ber. **22**. p. 1440. 1889.

6) Hamberg, Journ. für prakt. Chem. **33**. p. 441. 1886.

7) Lubarsch, Diss. Halle, 1886; Fortschr. d. Phys. **42**. I. p. 547. 1886.

8) Lubarsch, Wied. Ann. **37**. p. 524. 1889.

Bei der Auswahl des Gases für meine Versuche entschied ich mich für Wasserstoff. Für ihn sprach ausser der bequemen Darstellung besonders der Umstand, dass sein Absorptionscoefficient für Wasser sehr genau bekannt ist. Zwei Forscher, Timofejew<sup>1)</sup> und Winkler<sup>2)</sup>, haben — unabhängig voneinander — sehr nahe gleiche Werthe für den Absorptionscoefficienten und fast identische Resultate für seine Veränderung mit der Temperatur gefunden.

Von den Methoden zur Bestimmung des Absorptionscoefficienten kam die Messung durch chemische Analyse schon deswegen nicht in Betracht, weil für Wasserstoff ein Reagens fehlt.

Die physikalischen Methoden zerfallen in zwei Klassen: Entweder, wie bei den Apparaten nach Art des Bunsen'schen Absorptimeters, wird die luftfreie Flüssigkeit mit einer vorher gemessenen Gasmenge geschüttelt und die Abnahme der letzteren ermittelt, oder es wird die Flüssigkeit mit dem zu untersuchenden Gase gesättigt und die absorbierte Gasmenge durch Auspumpen bestimmt.

Mir schien ein Apparat nach dem ersten Princip den Vorzug zu verdienen, hauptsächlich weil bei der Auspumpungsmethode die schwierige und langdauernde Operation des Entgasens zweimal ausgeführt werden muss — zuerst zur Befreiung von Luft, dann zur Bestimmung der Absorptionsgrösse und zwar hierbei in Verbindung mit einem Apparat zum Auffangen und Messen des entweichenden Gases, der das nöthige starke Kochen noch erschwert. Die zweite Entgasung fällt bei der absorptimetrischen Bestimmung weg.

Für die Construction des Apparates stand mir eine Reihe von Mustern zur Verfügung. Einen von Ostwald<sup>3)</sup> angegebenen und in dessen Laboratorium schon zu mehreren Untersuchungen<sup>4)</sup> verwendeten legte ich meiner Construction zu Grunde. Bei demselben schien Einfachheit und bequeme Handhabung mit Genauigkeit der Resultate verbunden zu sein.

1) Timofejew, Zeitschr. für phys. Chem. 6. p. 141. 1890.

2) Winkler, Chem. Ber. 24. p. 89. 1891.

3) Ostwald, Lehrb. der allg. Chem. (2) 1. p. 615.

4) Gniewosz u. Walfisz, Zeitschr. für phys. Chem. 1. p. 70. 1887 und Timofejew l. c.

Dass die ausgekochte Flüssigkeit hier ohne Schwierigkeit eingefüllt werden kann, und dass sie das Quecksilber nicht verunreinigt, entsprach der Absicht, eine grosse Anzahl von Lösungen bei *einer* Temperatur zu untersuchen, und nicht, wie es wohl bei den meisten der früheren Arbeiten auf diesem Gebiete der Fall war, für wenige Lösungen bei *verschiedenen* Temperaturen den Absorptionscoefficienten zu bestimmen.

#### Der Apparat.

Mein Apparat (vgl. Fig. 4) besteht im wesentlichen aus zwei Theilen: dem „Absorptionsgefäß“ *A* und dem „Messgefäß“ *M*, die durch ein Capillarrohr *o* verbunden sind. In dem Absorptionsgefäß wird die Flüssigkeit — etwa ein halbes Liter — mit dem Gase geschüttelt. Es ist unten durch einen Zweiweghahn *c*, oben durch einen Dreiweghahn *b* abgeschlossen. In einem zweiten Zweige des Hahnes *b* ist das Capillarrohr befestigt, dessen anderes Ende wieder an einem Dreiweghahn *a* angebracht ist. *a* ist an das Messgefäß *M* angeblasen, an dem die Ablesungen zur Bestimmung des Gasvolumens — rund 80 ccm — vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke sind die röhrenförmigen Theile oberhalb und unterhalb der Kugel *k*, die zur Aufnahme der Hauptmenge des Gases bei Beginn des Versuches dient, in  $\frac{1}{10}$  ccm getheilt, so dass noch  $\frac{1}{100}$  ccm geschätzt werden kann. Die Theilung umfasst oben 15, unten 3 ccm. Die s-förmigen Biegungen *l*, die oben zu kleinen Kugeln erweitert sind, verhindern, dass Luftblasen zu dem im Messgefäß durch Quecksilber abgeschlossenen Gas dringen können.

*M* steht bis nahe an das untere Ende in einem Wasserbade, dessen Boden und drei Seitenwände aus Eisenblech bestehen, während die Vorderseite durch eine Spiegelglasplatte gebildet wird. Möglichst nahe neben *M* steht in dem Bade ein Manometerrohr *p* von genau derselben inneren Weite wie *M*. Seine Verbindung mit *M* wird durch ein T-Stück *d* aus Glas vermittelt, zu dem von *M* und *p* Kautschukschläuche führen. Durch einen weiteren Kautschukschlauch steht der dritte Zweig des T-Stückes, der mit einem Hahn versehen ist, in Verbindung mit dem „Druckgefäß“ *D*, das oben offen und zum Theil mit Quecksilber gefüllt ist. Es kann mit Hilfe einer

geeigneten Vorrichtung gehoben und gesenkt werden und erlaubt so, Quecksilberstand und Druck im Messgefäß zu reguliren.

Das Absorptionsgefäß ist an einer Schnur, die über eine Rolle an der Zimmerdecke läuft, aufgehängt, um es in ein Wasserbad oder darüber bringen zu können. Von der letzteren Stellung aus wird es durch eine zweite an der Decke befestigte Schnur in nahezu horizontale Lage gebracht, in der es kräftig geschüttelt werden kann. Um eine directe Berührung des Absorptionsgefäßes und die damit verbundene Temperaturveränderung zu vermeiden, ist es mit Hilfe von zwei Klammern mit einem eisernen Griff verbunden. Das Volumen des Absorptionsgefäßes wurde durch Auswägen mit Wasser zu 616,9 ccm bestimmt.

Das Manometer  $p$  und die getheilten Röhren von  $M$  haben je 8 mm inneren Durchmesser, so dass in  $M$  1 ccm etwa 2 cm lang ist. Das Messgefäß wurde vor seiner Befestigung im Bade sorgfältig durch Auswägen mit Quecksilber kalibriert. Das Volumen der Kugel  $k$  ergab sich so zu 51,01 ccm.

Das Capillarrohr war ursprünglich von Platin, 1 m lang, und hatte 1 mm lichte Weite. Bei dieser Capillare liessen sich beim Schütteln Verbiegungen nicht ganz vermeiden, und so zerbrach sie, nachdem schon eine Reihe von Versuchen ausgeführt war. Sie wurde durch ein Kupferrohr von 2 m Länge und 1,5 mm innerem Durchmesser ersetzt, das sich viel besser bewährte. Es war zu einer spiralförmigen Feder mit zwei Umgängen von etwa 15 cm Radius gebogen.

Jetzt konnten alle Manipulationen mit dem Absorptionsgefäß leicht ausgeführt werden, ohne die Elasticitätsgrenzen des Rohres zu überschreiten. Der Raum zwischen den Dreiweghähnen  $a$  und  $b$  wurde wie der Inhalt eines Volumenometers bestimmt und ergab sich zu 7,9 ccm (resp. zu 2,8 ccm für die Platincapillare).

Die Bäder von Mess- und Absorptionsgefäß fassten je etwa 30 l.

Von besonderem Vortheil war der Umstand, dass der Apparat im physikalischen Institut in einem Raume des Kellergeschosses aufgestellt war, der nach Norden zu liegt und sich durch sehr constante Temperatur auszeichnet.

## Gang der Versuche.

Jeder Versuch begann mit der Entgasung der zur Untersuchung bestimmten Lösung. Dazu wurde etwa ein Liter derselben in einem grossen runden Glaskolben, über dessen ausgezogenen Hals ein dickwandiger Kautschukschlauch gezogen war, mit einer kräftigen Wasserluftpumpe ausgepumpt und dabei durch einen Bunsenbrenner erhitzt, so dass die Flüssigkeit bei 50 bis 60° sehr lebhaft kochte. Gleichzeitig wurde durch eine zweite Leitung von derselben Pumpe her das Absorptionsgefäss ausgepumpt.

Wenn die Lösung eine Stunde lang gekocht hatte, wurde der Kautschukschlauch, nachdem er durch einen Quetschhahn verschlossen worden war, von der Pumpe abgetrennt, über die Mündung des Absorptionsgefässes bei *c* gezogen, dann, während die Pumpe fortwährend in Thätigkeit blieb, der Hahn *c* geöffnet und dadurch das Stück des Kautschukschlauches bis zum Quetschhahn evacuirt. Nach kurzer Zeit wurde der Quetschhahn geöffnet, so dass der heisse Dampf aus dem fortwährend weiter erhitzten Kolben in das Absorptionsgefäss strömte. Wenn dieses nach einigen Minuten warm geworden war und man annehmen konnte, der Dampf habe auch die letzte Spur von Luft verdrängt, wurde der Kolben umgedreht, und es strömte die Flüssigkeit, durch ihren Dampfdruck getrieben, in das Absorptionsgefäss. Wenn dieses ganz gefüllt war, und wenn die Lösung schon begann, durch den Dreiweghahn *b* in das Gefäss *s* zu strömen, das ihren Eintritt in die Leitung zur Luftpumpe und ein damit verbundenes Manometer verhinderte, wurden rasch die Hähne *b* und *c* geschlossen und das Absorptionsgefäss in sein Bad gesenkt. Nach etwa einer Stunde wurde der Hahn *c* noch einmal für einen Augenblick geöffnet, um das durch die Abkühlung der Flüssigkeit im Absorptionsgefäss entstandene Vacuum auszufüllen und dann der Schlauch von dem Kolben abgelöst, aber noch an *c* und mit Lösung gefüllt gelassen.

Ueber Nacht wurde alsdann der Flüssigkeit in *A* Zeit gelassen, sich mit dem Bade vollkommen in Temperaturgleichgewicht zu setzen. Am nächsten Morgen wurde zunächst die Temperatur des Bades von *A* gemessen, dann der Hahn *c* nochmals geöffnet, so dass das Absorptionsgefäss jetzt bei



bekannter Temperatur, also mit einer bekannten Menge Lösung, gefüllt war.<sup>1)</sup>

Hierauf wurde mit der Entwicklung von Wasserstoff begonnen. Derselbe wurde aus arsenfreiem Zink und verdünnter Schwefelsäure hergestellt und durch zwei Waschflaschen mit Wasser und dann durch eine dritte *r* geleitet, die mit derselben Lösung wie das Absorptionsgefäß gefüllt war und sich in dem Bade des Messgefäßes befand. Von der letzten Waschflasche aus, welche die sonst auf dem Quecksilber der Gasbürette übliche Flüssigkeitsschicht ersetzte und deren Nachtheile — Verunreinigung des Quecksilbers und des Messgefäßes — vermied, wurde der Wasserstoff anfangs durch den Hahn *a*, die Capillare und den Hahn *b* ins Freie geleitet. Nach etwa einer halben Stunde wurde der Hahn *b* schräg gestellt; dadurch wurden die drei Zweige voneinander abgesperrt, dann der Hahn *a* so gestellt, dass beim Senken des Druckgefäßes der Wasserstoff in das vorher ganz mit Quecksilber gefüllte Messgefäß eintrat.

Die Geschwindigkeit des Einstromens wurde durch den Hahn *d* regulirt; sie durfte nicht zu gross sein, damit das Gas in der Waschflasche die Temperatur des Bades annehmen und sich mit Wasserdampf sättigen konnte.

Wenn das Messgefäß bis zu einer beliebigen Stelle der unteren Theilung mit Wasserstoff gefüllt war, wurde der Hahn *a* auf die Verbindung von Messgefäß und Capillare gestellt, und nun konnten die Messungen der Gasmenge beginnen.

Die Ablesungen am Manometer und die Volumablesungen an der Theilung des Messgefäßes wurden mit einem Kathetometer gemacht, das ungefähr 85 cm von dem Messgefäß ent-

1) Dadurch, dass die zuletzt einflussende Lösung aus dem Schlauche kam, der über Nacht mit der Atmosphäre in Verbindung war, konnte keine Fehlerquelle entstehen, denn es handelte sich hier nur noch um das Einfließen von Bruchtheilen eines Kubikcentimeters, so dass, selbst wenn diese vollständig mit Luft gesättigt gewesen wären, kein merklicher Fehler entstanden wäre. Die Flüssigkeit kam aber aus den untersten Schichten einer hohen Flüssigkeitssäule, konnte also nur Spuren von Luft enthalten. Der Schlauch wurde schon am Abend von dem Kolben abgelöst, weil aus ihm, selbst wenn er unter Wasser war, falls er länger evacuirt blieb, merkliche Luftmengen herausdiffundirten.



fernt war. Mit demselben Kathetometer und aus derselben Entfernung wurde der Luftdruck an einem Heberbarometer gemessen. Die Temperatur des Bades wurde mit einem Thermometer in  $\frac{1}{10}$  bestimmt, welches mit einem Normalthermometer verglichen war, die Lufttemperatur in der Nähe der Capillare und des Barometers mit einem in ganze Grade getheilten Thermometer.

Um Veränderungen des Barometerstandes während der Beobachtung zu eliminiren, war die Reihenfolge der Messungen: Luftdruck, Manometerstand, Volumen, Temperatur, Manometerstand, Luftdruck.

Nach Beendigung der Ablesungen wurde das Absorptionsgefäß aus seinem Bade herausgehoben und jetzt erst der Gummischlauch von *c* abgezogen; dann stellte man den Hahn *b* auf die Verbindung von Absorptionsgefäß und Capillare, hob *D*, öffnete den Hahn *c* und liess in ein unter *c* gehaltenes Fläschchen mit in  $\frac{1}{20}$  ccm getheiltem Hals etwa 50 ccm Lösung einlaufen. Zugleich füllte sich die Kugel *k* mit Quecksilber.

Hierauf wurde das Absorptionsgefäß — in horizontaler Lage — heftig geschüttelt. Dabei war der Hahn *b* ein wenig gedreht, damit kein Wasser in die Capillare spritzen und dort durch seine Oberflächenspannung die Druckablesung fälschen könnte. Wenn etwa eine halbe Minute geschüttelt war, wurde der Dreiweghahn wieder geöffnet und der Druck gesteigert, bis er wieder ungefähr dem bei der Messung gleich war. Dann wurde von neuem wie vorher geschüttelt und das Schütteln und Reguliren des Druckes solange wiederholt, bis sich keine Veränderung des Quecksilberstandes durch kräftiges Schütteln mehr bewirken liess. In ungefähr zehn Minuten war dies jedesmal erreicht. Dann wurde das Absorptionsgefäß wieder in sein Bad gehängt, um zwischen Bad und Lösung Temperaturgleichgewicht herzustellen. Nach einer Stunde wurde zur Prüfung noch einmal geschüttelt. Gewöhnlich veränderte sich dabei die Einstellung der Quecksilberoberfläche in *M* nicht mehr. War dies doch der Fall, so wurde wieder bis zu einer festen Einstellung geschüttelt. Diese kam aber jetzt in so kurzer Zeit zu Stande, dass eine merkliche Veränderung der Temperatur während des Schüttelns nicht zu befürchten war, zumal Luft- und Badtemperatur

immer wenig, selten um mehr als  $1^{\circ}$  voneinander verschieden waren.

Nachdem das Absorptionsgefäß wieder in sein Bad verbracht worden, konnte die zweite Messung stattfinden, welche die Menge des Gases nach der Absorption feststellte.

Die Ablesungen wurden genau in derselben Weise ausgeführt wie das erstemal; nur kam noch die Bestimmung der Temperatur des Bades für das Absorptionsgefäß hinzu, die mit demselben Thermometer wie die des anderen Bades ausgeführt wurde. Nach Beendigung dieser Messung wurde bei nahe bei allen Versuchen noch einmal kräftig geschüttelt und noch eine Messungsreihe ausgeführt.

Nun war der eigentliche Versuch zu Ende und nur noch der Gehalt der Lösung zu bestimmen, welcher wegen der Veränderung der Concentration durch das Auskochen nicht im Voraus genau festgesetzt werden konnte. Aus dem specifischen Gewicht der benutzten Lösung ergab sich nach den Tabellen von Gerlach<sup>1)</sup> resp. den von F. Kohlrausch<sup>2)</sup> gegebenen Zahlen der Procentgehalt.

#### Berechnung der Versuche.

Nach der Bunsen'schen Definition ergibt sich für den Absorptionscoefficienten die Formel:

$$\beta_t = \frac{v}{W(1 + \alpha t)} = \frac{v_0}{W},$$

wo  $v$  die von dem Flüssigkeitsvolumen  $W$  absorbirte Gasmenge bedeutet, reducirt auf den Druck  $p$  und die Temperatur  $t$ , die bei der Absorption geherrscht haben, also

$$v_0 = \frac{v}{1 + \alpha t}$$

dasselbe Gasvolumen ist, reducirt auf den Druck  $p$  und die Temperatur  $0^{\circ}$ .

Bei den vorliegenden Versuchen ergab sich  $v_0$  aus der Differenz zweier Volumina. Sei  $V'$  das vor der Absorption gemessene Volumen,  $V$  das nach der Absorption gemessene,

1) Gerlach, Spec. Gewichte der gebr. Salzlösungen. Freiberg 1859, und Dingler's Journ. 172. p. 31. 1864.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 37. 1879.

beide reducirt auf den Druck  $p$  und die Temperatur  $0^\circ$ , so ist also:

$$(1) \quad \beta_t = \frac{V' - V}{W}.$$

Bei der Messung vor der Absorption nehme das Gas im Messgefäß das Volumen  $v'_M$  bei der Temperatur  $t'_M$ , in der Capillare und ihrer Umgebung das Volumen  $\varphi$  bei der Temperatur  $\tau'$  ein. Der Druck, unter dem das Gas steht, sei  $p'$ ; dann ist:

$$V' = \frac{p'}{p} \left( \frac{v'_M}{1 + \alpha t'_M} + \frac{\varphi}{1 + \alpha \tau'} \right).$$

Nach der Absorption sollen die entsprechenden Grössen dieselbe Bezeichnung ohne oberen Index haben. Neu hinzu kommt der Theil des Gases, der sich nun über der Flüssigkeit im Absorptionsgefäß befindet. Dieser habe das Volumen  $v_A$  und die Temperatur  $t$ , dann ist:

$$V = \frac{v_M}{1 + \alpha t_M} + \frac{\varphi}{1 + \alpha \tau} + \frac{v_A}{1 + \alpha t}.$$

Durch Einsetzen in (1) folgt:

$$(2) \quad \beta_t = \frac{1}{W} \left[ \frac{p'}{p} \frac{v'_M}{1 + \alpha t'_M} - \frac{v_M}{1 + \alpha t_M} - \frac{v_A}{1 + \alpha t} + \frac{\varphi}{p} \left( \frac{p'}{1 + \alpha \tau'} - \frac{p}{1 + \alpha \tau} \right) \right].$$

Nach dieser Formel wurden die Versuche berechnet.

Ueber die Bestimmung der einzelnen in ihr vorkommenden Grössen handelt der vorige Abschnitt; dem dort Ausgeführten ist hier nur wenig hinzuzufügen:

$v_A$  ist das Volumen der in das getheilte Fläschchen abgelassenen Lösung, vermindert um die Ausdehnung der im Absorptionsgefäß verbliebenen Lösung, vermehrt um die Ausdehnung dieses Gefäßes selbst von seiner Füllungs-temperatur bis zur Absorptionstemperatur  $t$ . Die letztere Correction war fast immer verschwindend.

Das Flüssigkeitsvolumen  $W$  ergibt sich durch Abzug von  $v_A$  von dem Volumen des Absorptionsgefäßes.

$p'$  und  $p$  sind die Summen der auf  $0^\circ$  reducirten Barometer- und Manometerablesungen, vermindert um die Partial-

spannung  $e$  des Wasserdampfes. Diese wurde aus der Dampfspannung  $e_w$  des Wassers und aus den Tammann'schen Zahlen<sup>1)</sup> für die Dampfspannungserniedrigungen  $\varepsilon$  bei  $100^\circ$  berechnet nach der Formel:

$$e = e_w \left( 1 - \frac{\varepsilon}{760} \right).$$

Als Temperatur der Sättigung wurde für die Messung vor der Absorption die Füllungstemperatur, für diejenige nach der Absorption die der Lösung im Absorptionsgefäß genommen. Im ersten Fall konnte die sehr geringfügige Temperaturänderung zwischen Füllung und Messung, im zweiten der Umstand vernachlässigt werden, dass die kleine im Messgefäß gebliebene Gasmenge bei einer etwas anderen Temperatur gesättigt war, wie die Hauptmenge über der Lösung.

Als Beispiel folge hier die vollständige Mittheilung eines mit einer Chlorcalciumlösung ausgeführten Versuches:

Spec. Gew.:  $s_{18,7} = 1,2453$ , daraus nach Gerlach:  $s_{15} = 1,2470$  und  $p = 26,34$  Proc. Also Moleculargehalt:  $M = \frac{263,4}{110,9} \cdot 1,247 = 2,962 \frac{\text{g-Mol.}}{\text{Liter}}$ .

	Barometer	Manometer	Temperatur im		Temp. der Capillare
			Messgefäß	Absorptionsgef.	
Vor der Absorption:					
Anfang:	750,56 mm	-0,66 mm			
Schluss:	750,42 "	-0,60 "			
Mittel:	$b' = 750,49$ mm bei $18,4^\circ$	$m' = -0,63$ mm	$t'_M = 17,74^\circ$		$r' = 18,1^\circ$
Nach der Absorption:					
I {	Anfang: 750,02 mm	$\pm 0,00$ mm			
	Schluss: 749,98 "	0,04 "			
	Mittel: $b = 750,00$ mm bei $18,4^\circ$	$m = 0,02$ mm	$t_M = 17,78^\circ$	$t = 17,66^\circ$	$r = 18,7^\circ$
II {	Anfang: 749,78 mm	0,23 mm			
	Schluss: 749,73 "	0,29 "			
	Mittel: $b = 749,75$ mm bei $18,4^\circ$	$m = 0,26$ mm	$t_M = 17,82^\circ$	$t = 17,69^\circ$	$r = 18,5^\circ$

1) Nach der Tabelle in Ostwald's Lehrb. der allg. Chem. (2) 1. p. 733. 1893.

Vor der Absorption		Nach der Absorption		
			I	II
$b' =$	750,49 mm	$b =$	750,00 mm	749,75 mm
Zur Reduct. auf 0°	- 2,24 "	Zur Reduct. auf 0°	- 2,24 "	- 2,24 "
$m' =$	- 0,63 "	$m' =$	+ 0,02 "	+ 0,26 "
Dampfsp.: $-e_{17,70} =$	-11,42 "	Dampfsp.: $-e_t =$	-11,39 "	-11,41 "
$p' =$	736,20 mm	$p =$	736,39 mm	736,36 mm
Im Messgefäß:		Im Messgefäß:		
Abgelesen:	0,97 ccm	Abgelesen:	12,95 ccm	12,96 ccm
Correction:	0,00 "	Correction:	0,77 "	0,77 "
Volumen d. Kugel u. d. oberen Rohres	66,78 "	$v_M =$	13,72 ccm	13,73 ccm
$v_M =$	67,75 ccm	Im Absorptionsgef.		
		In d. geth. Fläsch-		
		chenausgelassen:	50,94 ccm	50,94 ccm
		Correction:	± 0,00 "	- 0,01 "
		$v_M =$	50,94 ccm	50,93 ccm

Volumen zwischen den Dreiweghähnen:  $\varphi = 7,9$  ccm,  
 Flüssigkeitsvolumen:  $W = 616,9 - 50,9 = 566,0$  ccm.

	I	II
$\frac{p'}{p} \frac{v_M'}{1 + \alpha t_M'} =$	63,60 ccm	63,60 ccm
$-\frac{v_M}{1 + \alpha t_M} =$	-12,88 "	-12,89 "
$-\frac{v_A}{1 + \alpha t} =$	-47,85 "	-47,83 "
$+ \frac{\varphi}{p} \left( \frac{p'}{1 + \alpha t'} - \frac{p}{1 + \alpha t} \right) =$	+ 0,01 "	+ 0,01 "
$W \cdot \beta =$	2,88 ccm	2,89 ccm
$\beta =$	0,00509	0,00511
$\beta_{17,68} =$	0,00510	
$\beta_{15} =$	0,00519	

#### Versuchsfehler.

Ueber die Grösse der bei den *Ablesungen* gemachten Fehler gibt eine Vergleichung der Resultate der beiden Messungsreihen Aufschluss, die gewöhnlich (vgl. p. 285) nach der Absorption angestellt wurden. Aus ihnen ergeben sich jedesmal zwei Werthe für den Absorptionscoefficienten, die, von den

Ablesungsfehlern abgesehen, gleich sein mussten, da die Temperaturänderung zwischen den beiden Messungen zu klein war, um einen merklichen Einfluss auf die Grösse des Absorptionscoefficienten auszuüben. Thatsächlich überstiegen die Unterschiede zwischen den beiden für das absorbierte Gasvolumen (also die Klammergrösse in der Formel (2)) gefundenen Werthen nur bei einem Sechstel der Versuche 0,01 ccm; d. h. da  $W$  ungefähr 570 ccm war und vom Liter Wasser rund 20 ccm absorbiert werden, etwa 0,1 Proc. vom Absorptionscoefficienten des Wassers. Die grösste Differenz war 0,04 ccm.

Diese Differenzen würden die Grössenordnung der Versuchsfehler angeben, wenn nur die Messungsfehler eine Rolle spielten. Dass noch andere Fehlerquellen vorhanden waren, zeigen folgende sechs Versuche mit Wasser, die zur Aufklärung in dieser Richtung angestellt wurden.

Tabelle I enthält die zur Temperatur  $t$  gehörigen Absorptionscoefficienten nach Timofejew<sup>1)</sup> und Winkler<sup>2)</sup>, dann die von mir gefundenen Werthe. Deren Umrechnung auf 15° (Columnne 6) geschah nach dem Mittel der Angaben von Timofejew und Winkler.  $d$  ist die Differenz der  $\beta_{15}$  gegen ihren Mittelwerth.

Tabelle I.

1893	$t$	$\beta_t$ Tim.	$\beta_t$ Wink.	$\beta_t$ St.	$\beta_{15}$	$d \cdot 10^5$
April 22.	13,41°	0,01926	0,01905	0,01924	0,01901	+ 18
Juni 22.	17,52°	0,01869	0,01850	0,01836	0,01870	- 13
Oct. 31.	13,35°	0,01927	0,01906	0,01914	0,01890	+ 7
Nov. 7.	13,77°	0,01921	0,01900	0,01892	0,01874	- 9
„ 18.	13,40°	0,01926	0,01905	0,01902	0,01879	- 4
„ 20.	12,10°	0,01945	0,01924	0,01926	0,01885	+ 2

Mittel: 0,01883  $\pm$  11

Timofejew gibt als Absorptionscoefficient bei 15° 0,01903, Winkler 0,01883 an. Mit letzterem fällt also mein Mittelwerth zufällig genau zusammen.<sup>3)</sup>

1) l. c. p. 147.

2) l. c. p. 99.

3) Die Winkler'sche Zahl scheint mir auch an sich mehr Zutrauen zu verdienen, da sein Apparat — welcher für mich leider wegen der Verunreinigung des Quecksilbers und der Schwierigkeit des Füllens unbrauchbar war — grosse Vorzüge hat, und da ferner Winkler zwei

Die mittlere Abweichung in meinen Versuchen ist  $\pm 0,00011$  oder  $\frac{1}{2}$  Proc. von  $\beta$ . Man sieht, wie die Abweichungen nach den beiden Erstlingsversuchen — infolge einiger kleiner Verbesserungen der Arbeitsmethode und hauptsächlich wohl infolge der mit der grösseren Uebung verminderten Versuchsdauer — merklich kleiner wurden.

Woher dieselben rühren, vermag ich nicht mit Bestimmtheit zu sagen. Der benutzte Wasserstoff kann wohl nur durch Luft merklich verunreinigt gewesen sein. Und bei der geringen Verschiedenheit der Absorptionscoefficienten von Luft und Wasserstoff — nach Bunsen ist derselbe für Luft 0,0180 — machen selbst einige Volumprocente Luft keinen merklichen Fehler.

Eher mag die Füllung mit Flüssigkeit zu einem Fehler Veranlassung gegeben haben. Das Auskochen dürfte genügend weit getrieben worden sein, da eine Verlängerung desselben keine bemerkbare Aenderung hervorbrachte. Aber es ist nicht unmöglich, dass bei der Berührung mit dem Schlauch die ausgekochte Flüssigkeit etwas von dem in ihm absorbirten Gas aufnahm. Vielleicht waren auch im Absorptionsgefäss dem Dampfe noch Spuren von Luft beigemischt, die zum Theil während des Einströmens der Flüssigkeit absorbirt wurden.

Während diese Einflüsse den Werth des Absorptionscoefficienten nur herabgedrückt haben können, wirkten in der entgegengesetzten Richtung kleine Undichtheiten. Da die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes viel grösser ist als die der Luft, so musste, auch wenn der Druck im Innern des Apparates etwas kleiner als aussen war, die Diffusion nach aussen immer vorherrschen, die Wasserstoffmenge also abnehmen,  $V$  zu klein, also  $\beta$  zu gross werden.

Allerdings wurden derartige Undichtheiten nie bemerkt, obwohl der Apparat öfters unter beträchtlichem Druck (20 bis 30 cm Quecksilber gegen höchstens 10 mm bei den Versuchen) längere Zeit beobachtet wurde.<sup>1)</sup> Vielleicht kam aber doch

Füllungen mit sehr nahe übereinstimmenden Resultaten gemacht hat, während Timofejew nur eine Versuchsreihe ausgeführt zu haben scheint.

1) Grössere Undichtheiten, die auch während des Versuches durch ein fortwährendes Wandern des Quecksilbers im Messgefäss sich leicht



durch die Erschütterung beim Schütteln oder während des Drehens des Hahnes *b*, das ja des öfteren zwischen dem Schütteln ausgeführt werden musste, eine geringe Diffusion zu Stande.

Dass die in das getheilte Fläschchen abgelassene Lösung während der kurzen Zeit des Ausfliessens Wasserstoff absorbiert habe, ist bei der Höhe des Absorptionsgefässes unwahrscheinlich.

#### Resultate.

Untersucht wurden:  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  und Rohrzucker.<sup>1)</sup>

Es wurden im allgemeinen die käuflichen chemisch reinen Salze benutzt, nur  $\text{ZnSO}_4$  wurde umkrystallisirt. Leider schied sich trotz Filtriren der Lösung noch in dem Absorptionsgefäss basisches Salz aus, allerdings in sehr geringer Menge, so dass kein merklicher Fehler, etwa durch Veränderung des Volumens der Lösung, entstehen konnte. Das benutzte  $\text{AlCl}_3$  enthielt etwas Thonerde, die durch Filtriren entfernt wurde; ausserdem freies Chlor, welches durch das Auskochen verjagt wurde; ferner wohl freie Salzsäure und Spuren von Eisen.

Gewöhnlich war die concentrirteste Lösung, die untersucht wurde, nahezu gesättigt. Bei  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  war sie sogar ziemlich stark übersättigt, hielt sich aber flüssig.

Um die Versuche vergleichbar zu machen, mussten sie von der Beobachtungstemperatur ( $10,5^\circ$  bis  $19,2^\circ$ ) auf eine gleiche Temperatur ( $15^\circ$ ) umgerechnet werden. Dies geschah unter der Annahme, dass der Temperaturcoefficient für Wasser und Lösungen derselbe sei. Wie weit diese Annahme zulässig ist, kann nur durch den Versuch entschieden werden. Nach Analogie der Beobachtungen Hamberg's<sup>2)</sup> an Stickstoff und Meerwasser würde ich die daraus für das Intervall von  $10^\circ$  bis  $19^\circ$  erwachsende Ungenauigkeit auf höchstens 2 Proc. des

bemerklich machten, kamen einigemal an einer der Kittungen der Capillare vor und führten zum Abbruch des Versuches.

1) Die Reihenfolge, in der diese Körper untersucht wurden, ist wegen der sich in Tabelle I aussprechenden Zunahme der Genauigkeit nicht ohne Interesse. Sie ist folgende:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ , Zucker,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ .

2) l. c. p. 445.

Tabelle IIa.

$\tau'$	$b'$ mm Hg	$m'$ mm Hg	$t'M$	$v'M$ ccm	$\tau$	$b$ mm Hg	$m$ mm Hg	$t_M$	$r_M$ ccm	$v_A$ ccm
19,2°	751,74	2,57	18,63°	67,13	19,4°	749,18	0,48	18,78°	12,49	49,87
19,3	749,24	5,11	18,87	67,25	19,5	748,75	1,55	18,95	10,68	51,02
19,5	750,06	2,66	18,92	67,43	19,5	752,14	- 1,64	18,94	9,81	50,25
19,6	753,48	3,53	19,09	67,06	19,7	752,12	0,84	19,21	8,66	50,02
19,7	749,11	3,29	19,31	67,11	19,9	747,58	0,75	19,38	7,86	49,83
18,0	741,27	5,28	17,79	69,44	18,6	740,60	- 1,59	17,92	12,60	50,69
17,8	750,65	2,58	17,14	67,31	18,1	749,57	1,33	17,36	9,97	49,85
17,9	745,51	1,72	17,48	69,71	17,5	751,56	1,95	16,96	10,54	50,03
18,3	753,38	4,61	17,76	68,33	18,3	756,30	- 0,76	17,76	8,75	50,54
18,4	755,10	4,54	17,83	68,08	18,4	754,01	1,01	17,93	9,15	49,43
13,6	752,58	- 3,36	13,52	67,23	13,6	751,92	2,68	13,58	15,72	49,93
14,0	752,63	0,02	12,98	67,41	13,6	752,51	1,97	13,22	15,70	49,76
13,4	750,91	1,83	13,02	67,52	13,5	750,46	1,65	13,12	14,93	49,77
13,5	756,90	1,51	12,77	67,50	13,4	757,27	2,06	12,96	12,73	50,03
12,4	757,59	0,81	11,39	67,46	13,6	756,96	1,77	11,79	9,22	51,09
14,2	753,58	0,87	12,39	67,46	14,0	752,30	1,14	12,73	8,53	49,93
12,7	755,77	- 7,05	11,59	67,08	12,6	755,86	- 3,36	11,84	6,33	50,39
13,9	750,73	- 2,33	13,53	67,98	14,4	747,45	- 3,20	13,64	14,35	50,45
13,7	745,10	- 2,85	12,81	68,79	14,4	743,70	- 1,73	13,41	11,91	51,49
14,2	748,15	- 1,42	13,80	68,19	14,4	746,97	- 1,64	13,97	10,28	51,28
14,1	753,13	- 7,14	13,65	68,80	13,9	754,24	- 7,90	13,61	6,93	52,32
17,6	757,10	- 7,10	17,28	67,14	17,8	756,30	- 1,16	17,36	12,95	50,26
17,5	756,30	1,55	17,36	67,61	17,9	755,21	0,90	17,44	12,82	50,18
17,9	753,80	0,23	17,46	67,53	18,1	753,20	1,52	17,52	11,25	49,97
18,2	754,98	0,02	17,66	67,52	18,3	755,16	0,06	17,73	9,22	50,16
18,3	756,55	0,70	17,78	67,57	18,4	756,03	0,69	17,88	5,63	52,55
15,2	744,04	- 1,85	13,35	67,31	14,1	743,75	- 0,72	13,58	12,65	49,40
12,1	751,02	1,07	12,22	67,46	11,5	750,95	2,40	12,11	10,81	49,90
11,5	742,18	0,56	11,84	67,44	12,3	739,85	3,04	11,70	8,93	50,07
14,4	751,31	0,40	12,56	67,47	14,6	750,71	0,73	12,75	7,96	49,45
19,0	754,49	1,44	18,49	67,49	19,2	755,06	1,76	18,57	12,45	50,33
19,1	751,07	7,12	18,66	67,72	19,5	750,07	3,66	18,68	11,23	49,51
18,8	752,10	0,52	18,60	67,41	19,2	752,06	0,57	18,68	7,58	50,86
14,9	748,23	- 10,97	13,36	66,97	14,2	748,00	- 2,95	13,47	9,62	50,43
13,4	759,76	- 1,29	13,18	67,37	13,5	759,20	- 2,77	13,21	9,37	49,72
11,2	757,07	- 0,51	10,87	67,41	11,7	756,08	0,57	11,07	7,58	49,88
18,9	753,86	- 1,62	18,29	69,06	18,7	753,38	2,99	18,34	15,53	50,15
18,2	749,17	0,71	17,67	67,46	18,0	749,60	0,20	17,74	13,05	49,65
17,5	752,52	0,33	17,37	67,80	17,6	752,22	0,98	17,40	10,17	50,71
17,5	753,03	0,86	17,15	67,51	17,4	752,80	2,02	17,18	7,70	50,81

Tabelle IIb.

	$s_0$	$\vartheta$	$p$ Proc.	$M$ g-Mol. Liter	$t$	$\beta_i$	$\beta_{15}$	$\Phi$
KCl	1,1565	15°	22,92	3,554	18,62°	0,0	0,0	0,0
	1,1294		19,21	2,909	18,82	0869	0892	0279
	1,0794		12,13	1,755	18,71	0985	1012	0299
	1,0480		7,48	1,051	19,00	1246	1279	0344
	1,0240		3,83	0,526	19,23	1447	1489	0375
KNO <sub>3</sub>	1,1460	15	21,46	2,430	17,81	1618	1667	0411
	1,1101		16,59	1,820	17,27	1157	1180	0289
	1,0936		14,26	1,541	16,81	1290	1311	0314
	1,0539		8,44	0,879	17,58	1373	1391	0319
	1,0295		4,73	0,482	17,82	1531	1559	0369
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,4395	15	41,81	4,352	13,17	0162	0160	0396
	1,3112		30,99	2,939	12,77	0290	0285	0544
	1,2353		24,13	2,156	12,62	0470	0462	0659
	1,1555		16,47	1,376	12,51	0775	0761	0815
	1,0807		8,83	0,690	11,32	1216	1183	1014
	1,0405		4,53	0,341	12,29	1532	1501	1121
	1,0248		2,82	0,209	11,23	1675	1628	1220
NaCl	1,1817	15	23,84	4,815	13,48	0602	0595	0268
	1,1088		14,78	2,801	13,17	0938	0925	0342
	1,0807		11,09	2,049	13,80	1140	1130	0367
	1,0315		4,47	0,825	13,56	1565	1548	0406
NaNO <sub>3</sub>	1,2963	18	37,43	5,711	17,27	0568	0578	0229
	1,2099		27,95	3,980	17,36	0797	0810	0270
	1,1417		19,77	2,656	17,40	1034	1052	0313
	1,0765		11,16	1,413	17,65	1345	1370	0363
	1,0367		5,57	0,679	17,80	1572	1603	0412
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,1213	15	11,53	1,218	13,07	0851	0839	0857
	1,0835		8,02	0,819	12,08	1106	1082	0978
	1,0457		4,64	0,438	11,61	1420	1385	1138
	1,0217		2,15	0,207	11,94	1677	1639	1179
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,1608	18	16,69	1,364	18,41	0757	0775	0812
	1,0768	15	8,42	0,638	18,57	1223	1254	0986
	1,0412		4,58	0,335	18,51	1482	1519	1087
LiCl	1,0843	15	14,63	3,734	12,77	1006	0990	0239
	1,0416		7,34	1,800	12,40	1396	1370	0285
	1,0192		3,48	0,835	10,47	1676	1619	0316
MgSO <sub>4</sub>	1,2679	15	23,76	2,501	18,26	0487	0499	0553
	1,1805		16,64	1,631	17,55	0783	0797	0666
	1,1064		10,19	0,936	17,30	1140	1159	0774
	1,0503		4,97	0,433	17,10	1479	1501	0882

Tabelle IIa.

$\tau'$	$b'$ mm Hg	$m'$ mm Hg	$t'_M$	$v'_M$ ccm	$\tau$	$b$ mm Hg	$m$ mm Hg	$t_M$	$v_M$ ccm	$v_A$ ccm
18,9	746,37	2,14	18,59	68,56	19,3	745,74	1,46	18,71	13,53	51,63
18,7	750,87	1,64	18,22	68,09	19,1	750,86	1,45	18,36	13,06	49,39
18,7	753,48	0,68	18,13	67,35	18,5	753,14	- 0,11	18,13	9,21	51,26
18,3	752,61	- 1,12	18,01	67,12	18,4	752,80	0,63	17,95	7,68	50,16
18,1	750,49	- 0,63	17,74	67,75	18,6	749,88	0,14	17,80	13,72	50,94
18,4	748,31	2,90	17,79	67,68	18,6	746,86	0,38	17,93	14,79	49,66
18,6	749,68	- 3,00	18,07	67,10	19,0	749,02	0,94	18,18	11,58	50,26
18,7	751,96	- 4,56	18,41	67,32	19,3	751,15	- 1,45	18,53	10,21	50,17
18,5	755,58	- 17,65	18,16	67,74	18,6	753,78	- 12,72	18,25	9,01	49,79
19,6	751,85	4,36	18,44	67,91	19,3	751,26	3,47	18,66	9,01	49,51
17,5	755,83	- 5,37	17,20	67,18	17,7	755,38	- 2,94	17,30	12,91	50,90
17,5	754,37	1,83	17,23	67,58	17,8	753,77	2,15	17,29	12,25	50,21
17,7	751,02	- 0,40	17,26	67,16	17,6	749,27	- 0,32	17,36	9,48	50,70
17,8	752,09	- 0,88	17,46	67,39	17,7	751,47	0,69	17,50	8,00	50,49
14,8	753,24	- 3,38	13,89	67,20	14,7	753,35	- 1,73	14,10	9,66	52,00
14,7	751,40	- 0,04	14,48	67,67	15,1	750,91	- 0,28	14,58	10,35	49,64
15,1	747,07	4,66	14,38	67,62	15,3	746,84	2,68	14,46	7,99	50,39

Absorptionskoeffizienten schätzen. Jedenfalls verschwindet die Abweichung von der Proportionalität innerhalb der Versuchsserien für die einzelnen Salze, da bei diesen die Temperaturdifferenzen nur in einem Falle 2° übersteigen.

In *Tabelle IIa* sind die Beobachtungen, in *Tabelle IIb* die Resultate der Versuche aufgezeichnet. In *IIa* sind angegeben Barometer- ( $b'$  und  $b$ ) und Manometerstand ( $m'$  und  $m$ ), ferner Gasvolumen ( $v'_M$  und  $v_M$ ) und Temperatur ( $t'_M$  und  $t_M$ ) im Messgefäß und die Temperatur ( $\tau'$  und  $\tau$ ) in der Umgebung der Capillare vor und nach der Absorption, endlich das Gasvolumen ( $v_A$ ) im Absorptionsgefäß. Aus diesem ergibt sich das Flüssigkeitsvolumen ( $W = 616,9 \text{ ccm} - v_A$ ). Die Temperaturen des Wasserstoffes während der Füllung sowie des Barometers sind weggelassen, da sie sich von  $t'_M$  resp.  $\tau'$  und  $\tau$  immer nur wenig unterscheiden. Das Volumen der Capillare war bei den Versuchen mit NaCl 2,8 ccm, sonst 7,9 ccm, die zu  $v_A$  gehörigen Temperaturen finden sich in *IIb* unter  $t$ .

Die spezifischen Gewichte  $s_\theta$  sind bezogen auf Wasser von 4° und nach den Angaben von Gerlach, eventuell nach

Tabelle IIb.

	$\varepsilon_\theta$	$\theta$	$p$ Proc.	$M$ g-Mol. Liter	$t$	$\beta_t$	$\beta_{15}$	$\Phi$
ZnSO <sub>4</sub>	1,3265	18	26,51	2,180	18,56	0,0	0,0	0,0
	1,1961		17,23	1,277	18,22	0940	0605	0586
	1,1394		12,73	0,899	17,95	1151	1175	0722
	1,0620		6,03	0,397	17,79	1495	1525	0788
CaCl <sub>2</sub>	1,2470	15	26,34	2,962	17,68	0510	0519	0460
	1,2150		23,33	2,556	17,84	0606	0619	0495
	1,1568		17,52	1,827	18,09	0821	0839	0571
	1,0981		11,33	1,122	18,40	1112	1138	0664
	1,0513		6,10	0,578	18,04	1419	1450	0749
	1,0285		3,47	0,321	18,52	1579	1619	0822
AlCl <sub>3</sub>	1,2647	15	32,30	3,080	17,14	0525	0533	0438
	1,1589		20,75	1,802	17,28	0860	0874	0560
	1,0914		12,46	1,019	17,30	1190	1210	0660
	1,0488		6,88	0,541	17,46	1460	1486	0734
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	1,2184	17,5	47,65	1,699	13,80	0900	0892	0583
	1,1286		30,08	0,993	14,19	1292	1284	0603
	1,0672		16,67	0,520	14,16	1571	1561	0619

eigener Bestimmung bei zwei Temperaturen auf die Temperatur  $\theta$  der für die Bestimmung des Procentgehaltes  $p$  benutzten Tabellen, auf 15° (resp. 17,5°) bei denen von Gerlach, auf 18° bei denen von F. Kohlrausch, umgerechnet.  $M$  ist der Gehalt in g-Mol./Liter,  $\beta_t$  der bei  $t^\circ$  gefundene,  $\beta_{15}$  der daraus für 15° berechnete Absorptionscoefficient.  $\Phi = (0,01883 - \beta_{15})/M$  ist seine „moleculare Erniedrigung“.<sup>1)</sup>

Die Zahlen, die sich auf die Messungen nach der Absorption beziehen, sind im allgemeinen Mittel aus zwei Messungsreihen.

In Fig. 5 und 6 sind die Resultate von Tabelle IIb graphisch aufgetragen. Die Abscisse ist jedesmal der Gehalt in g-Mol./Liter, die Ordinate in Fig. 5 der Absorptionscoefficient, in Fig. 6 dessen moleculare Erniedrigung. Weggelassen sind die Curven für ZnSO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, die zu nahe mit MgSO<sub>4</sub> resp. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zusammenfallen.

1) Für den Absorptionscoefficienten des reinen Wassers ist der oben (p. 289) gegebene Mittelwerth aus meinen Versuchen 0,01883 eingesetzt.

Bei der Betrachtung der Figuren springt, wenn wir zunächst vom Zucker absehen, sofort in die Augen, dass die Curven in zwei Gruppen zerfallen, von denen die eine durch die einwerthigen, die andere durch die mehrwerthigen Salze gebildet wird; und zwar zeigt Fig. 5, dass der Abfall des Absorptionscoefficienten in der zweiten Gruppe etwa doppelt so steil ist wie in der ersten, dass also die beiden Curvenscharen genähert zur Deckung gebracht werden können, wenn statt nach Moleculen nach *Aequivalenten* gerechnet wird.

Eine graphische Darstellung ist dafür nicht mehr möglich, da die Curven zu nahe aneinander rücken würden. Die Resultate der neuen Berechnung sind deshalb in den *Tabellen III und IV* gegeben. In III stehen die für ganze Aequivalente  $m$  graphisch interpolirten Absorptionscoefficienten, in IV ebenso die Erniedrigungen  $\varphi$  des Absorptionscoefficienten pro Grammäquivalent. Für  $\varphi$  ist auch der für unendliche Verdünnung extrapolirte Werth, der allerdings wenig sicher ist, angegeben. Geordnet sind hier die Salze nach der Grösse des Absorptionscoefficienten.<sup>1)</sup>

Tabelle III.

Absorptionscoefficient  $\beta$  für 15° der Lösungen.

	$m = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
LiCl	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
KNO <sub>3</sub>	1883	1574	1325	1121	0949	—	—	—	—	—
KNO <sub>3</sub>	—	1524	1276	1076	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ AlCl <sub>3</sub>	—	1511	1221	0993	0810	0667	0550	—	—	—
KCl	—	1502	1217	0996	0820	—	—	—	—	—
NaNO <sub>3</sub>	—	1496	1201	0984	0808	0667	0542	—	—	—
$\frac{1}{2}$ CaCl <sub>2</sub>	—	1493	1195	0958	0780	0635	0510	—	—	—
NaCl	—	1478	1144	0880	0699	0573	—	—	—	—
MgSO <sub>4</sub>	—	1451	1120	0856	0659	0499	—	—	—	—
ZnSO <sub>4</sub>	—	1446	1113	0852	0667	0510	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	1370	0991	0710	—	—	—	—	—	—
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	1338	0967	0700	0508	0372	0273	0206	0172	0158
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	1340	0967	0699	—	—	—	—	—	—
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	—	1280	0731	—	—	—	—	—	—	—

1) Umrechnung auf das Wasser allein: 1 l Lösung enthält die Masse 1000  $s$  g. Hiervon kommen  $m A$  g ( $A = \text{Aequ.-Gew.}$ ) auf den gelösten Körper, also  $(1000 s - m A)$  g auf das Wasser. Will man die Absorption auf dieses beziehen, so hat man daher die Zahlen  $\beta$  und  $\varphi$  mit  $1000 s / (1000 s - m A)$  zu multipliciren. Diese Umrechnung wurde für einige Salze ausgeführt; doch fanden sich keine einfacheren Beziehungen, als bei der im Text gegebenen Rechnungsweise.

Tabelle IV.

Aequivalent-Depression  $\varphi$  des Absorptionscoefficienten.  $\varphi = \frac{0,01883 - \beta}{m}$ .

	$m = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
LiCl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
KNO <sub>3</sub>	36	309	279	254	233	—	—	—	—	—
AlCl <sub>3</sub>	47	359	303	269	—	—	—	—	—	—
KCl	44	372	331	297	268	243	222	—	—	—
NaNO <sub>3</sub>	46	381	333	296	266	—	—	—	—	—
CaCl <sub>2</sub>	47	387	341	300	269	243	223	—	—	—
NaCl	46	390	344	308	276	260	229	—	—	—
MgSO <sub>4</sub>	46	405	369	334	296	262	—	—	—	—
ZnSO <sub>4</sub>	52	432	381	342	306	277	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	52	437	385	344	304	275	—	—	—	—
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	62	513	446	391	—	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	66	545	458	394	344	302	268	239	214	192
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	66	543	458	395	—	—	—	—	—	—
	63	603	576	—	—	—	—	—	—	—

Die moleculare Depression der Absorption ist bei *Chloraluminium* fast ebenso gross wie bei den zweiwerthigen Verbindungen. Des bequemeren Vergleiches wegen wurde auch dieses Salz mit dem halben Moleculargewicht in die Tabellen eingeführt.

Jetzt ist an die Stelle der Lücke zwischen den einwerthigen und mehrwerthigen Salzen eine Vermischung beider Klassen getreten, und es findet sich nirgends mehr ein auffallender Sprung zwischen zwei in den Tabellen aufeinanderfolgenden Salzen. Immerhin ist auch bei der Rechnung nach Aequivalenten die Stellung der einwerthigen Salze mehr am Anfang, die der zweiwerthigen mehr gegen das Ende der Reihe.

#### Discussion der Resultate.

Was sich aus dem vorgelegten Material ableiten lässt, besteht aus einer Reihe von empirischen Sätzen.<sup>1)</sup>

In erster Linie fällt auf, wie stark die Erscheinungen bei Zucker von dem abweichen, was für die Salze gefunden

1) Soweit es möglich ist, werden im Folgenden die Ergebnisse der Untersuchungen Setschenow's über die Absorption der Kohlensäure in Salzlösungen herangezogen. Von den — p. 277 citirten — Arbeiten war mir leider gerade von derjenigen, die Setschenow's Zahlenmaterial ausführlich enthält (Nouv. Mém. Soc. Nat. Moscou 15) nur ein Auszug zugänglich (Zeitschr. für phys. Chem. 4).



wurde. Beinahe geradlinig durchschneidet seine Absorptionscurve die stark gekrümmten der anderen Körper.

Bemerkenswerth ist ferner das — innerhalb der Fehlergrenzen vollkommene — Zusammenfallen von Magnesium- mit Zinksulfat und von Kalium- mit Natriumcarbonat.<sup>1)</sup> Besonders für die beiden kohlensauren Salze ist dies auffallend, weil die beiden anderen untersuchten Paare von Kali- und Natronsalzen ein ganz anderes Resultat geben.

Tabelle V.

<i>m</i>	$(\beta_{\text{KNO}_3} - \beta_{\text{NaNO}_3}) 10^5$	$(\beta_{\text{KCl}} - \beta_{\text{NaCl}}) 10^5$	<i>d</i>
1	28	24	+ 4
2	75	73	+ 2
3	92	116	- 24

Man sieht, dass zwischen den Nitraten wie zwischen den Chloriden nicht allein ganz erhebliche Differenzen vorhanden sind, sondern dass sogar die beiden Differenzenreihen sich wenig voneinander unterscheiden, dass also hier die Absorptionscoefficienten sich „additiv“ aus zwei der Säure resp. Base angehörenden Componenten zusammensetzen scheinen.<sup>2)</sup>

Eine genaue Formel zur Berechnung der Absorptionscoefficienten habe ich nicht aufzustellen gesucht. Eine gewisse Annäherung gibt auch hier die von Setschenow<sup>3)</sup> für die Kohlensäureabsorption aufgestellte Gleichung:  $\beta = \beta_0 e^{-km}$ , in

1)  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{ZnSO}_4$  verhalten sich auch der Kohlensäure gegenüber sehr nahe gleich. Ausserdem sind für dieses Gas noch einige Paare chemisch und absorptiometrisch ähnlicher Salze festgestellt (z. B.  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{KBr}$ ). Die Carbonate als Salze einer schwachen Säure kommen hier nicht in Betracht (vgl. Zeitschr. für phys. Chem. 4. p. 122).

2) Auch dies scheint ebenso für Kohlensäure zu gelten. Nach Setschenow (Mém. Pét. 22. Nr. 6. p. 55) sind ihre Absorptionscoefficienten für dieselben Salze in Lösungen, die 1 Grammmolecul in 500 g Lösung enthalten (bei 22,4° für die Kali-, bei 21,7° für die Natronsalze):

$\text{KNO}_3$	$\text{NaNO}_3$	<i>d</i>	$\text{KCl}$	$\text{NaCl}$	<i>d</i>
0,641	0,551	0,090	0,589	0,489	0,100

3) Setschenow, Mém. Pét. 34. Nr. 3. p. 9.

der  $k$  für jedes Salz eine Constante,  $\beta_0$  der Absorptionscoefficient des Wassers ist,  $\beta$  und  $m$  die frühere Bedeutung haben. Jedoch ist im allgemeinen der Abfall anfangs bei den empirischen Curven steiler als bei den berechneten, im Gegensatz zu dem, was Setschenow für Kohlensäure gefunden hat, dass dort die berechnete Curve die steilere ist.

Trotz dieses Unterschiedes ist ein Zusammenhang zwischen den Absorptionscoefficienten für Kohlensäure und denen für Wasserstoff nicht zu verkennen. In der folgenden *Tabelle VI* ist für eine Reihe von Salzlösungen das Verhältniss ihrer Absorptionscoefficienten zu dem des reinen Wassers für Kohlensäure ( $\beta'/\beta_0$ ) und für Wasserstoff ( $\beta/\beta_0$ ) angegeben. Die Zahlen für die Kohlensäure (sie beziehen sich auf 15,2°) sind den Angaben Setschenow's<sup>1)</sup> entnommen, und zwar sind unter den von ihm untersuchten Concentrationen jedesmal die ausgewählt, welche den Normallösungen am nächsten kommen. Die Werthe für den Wasserstoff sind wieder graphisch interpolirt.

Tabelle VI.

	$m$	$\frac{\beta'}{\beta_0}$	$\frac{\beta}{\beta_0}$	$d \cdot 10^3$
LiCl	1,18	0,808	0,807	+ 1
KCl	1,26	0,819	0,755	+ 64
NaNO <sub>3</sub>	1,22	0,795	0,757	+ 38
NaCl	1,08	0,778	0,766	+ 12
$\frac{1}{2}$ MgSO <sub>4</sub>	1,31	0,669	0,714	- 45
$\frac{1}{2}$ ZnSO <sub>4</sub>	0,83	0,783	0,799	- 16
$\frac{1}{2}$ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,00	0,700	0,728	- 23

Wenn man die grosse Verschiedenheit in den absoluten Werthen der Absorptionscoefficienten bedenkt, so ist sehr beachtenswerth, wie nahe sich ihre relativen Werthe kommen. Im allgemeinen ist auch die Ordnung der Salze nach der Grösse ihrer Absorptionscoefficienten hier wie dort dieselbe.

Es gilt also beim Wasserstoff dasselbe, was Setschenow<sup>2)</sup> für Kohlensäure gefunden hat, dass bei gleicher Base und äquivalentem Gehalt der Absorptionscoefficient der Nitrate am grössten ist, dass hierauf die Chloride und dann die Sul-

1) Setschenow, A. Ch. Ph. **25**. p. 236 u. 252.

2) Setschenow, Mém. Pét. **22**. Nr. 6. p. 56.

fate folgen. Nur sind für den Wasserstoff noch die Carbonate an die letzte Stelle zu setzen, die bei der Kohlensäure, mit der sie saure Salze bilden, nicht in Betracht kommen konnten.

Bei beiden Gasen ist ferner bei gleicher Säure der Absorptionscoefficient für die Kalisalze grösser als für die Natronsalze. Ein Unterschied besteht nur beim Chlorlithium. Für Kohlensäure ist sein Absorptionscoefficient wenig kleiner als der des Chlorkaliums, während er für den Wasserstoff bedeutend grösser als dieser gefunden wurde.

Eine *theoretische Begründung* für die vorliegenden Erscheinungen zu finden, ist mir nicht gelungen. Ich möchte auch bezweifeln, dass eine solche mit den heutigen Hilfsmitteln der physikalischen Chemie möglich ist. Gänzlich versagt jedenfalls der Versuch, die Gasabsorption unter die für die gewöhnliche Löslichkeit von Nernst<sup>1)</sup> aufgestellte Theorie der gegenseitigen Beeinflussung der Körper zu stellen. Zum Beweis dafür brauche ich nur folgende Stelle aus der Abhandlung Nernst's anzuführen:

„Wir haben zu erwarten, dass die Löslichkeit eines Körpers in einem beliebigen Lösungsmittel sich nicht ändert, wenn wir im letzteren einen zweiten Körper, dessen Molekeln nicht auf die des ersteren reagiren, in nicht zu grosser Concentration auflösen. Thatsächlich finden wir diese Regel in der Mehrzahl der Fälle bestätigt, und wo sie scheinbar eine Ausnahme erleidet, liegt die Annahme einer chemischen Wechselwirkung nahe.“

Die Bedingung der „nicht zu grossen Concentration“ ist vielleicht bei den vorliegenden Versuchen nicht hinreichend erfüllt. Aber nicht nur ist die Verringerung der Löslichkeit des Gases durch die Anwesenheit des Salzes überhaupt zu gross, um aus einer Abweichung von einfachen Gesetzen verdünnter Lösungen erklärt werden zu können, sondern es zeigen auch die Curven für die moleculare Erniedrigung (Fig. 6) zweifellos, dass wir für geringe Concentrationen grössere, nicht verschwindende moleculare Erniedrigungen zu erwarten haben.

Eine zweite Gültigkeitsbedingung der Nernst'schen Ableitungen, die nicht in den citirten Sätzen, aber an anderer

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie 4. p. 372. 1889.

Stelle seiner Arbeit angegeben ist, die Bedingung der geringen Löslichkeit des Körpers, für den dieselbe untersucht werden soll, also in unserem Falle des Wasserstoffes, ist für diesen durchaus erfüllt. Denn bei 15° und unter Atmosphärendruck absorbiert ein Liter Wasser 1,69 mg Wasserstoff.

Es bliebe also nur der Ausweg eine „chemische Wechselwirkung“ anzunehmen und damit zum mindesten auf eine quantitative Erklärung der Erscheinungen zu verzichten.

Darauf, dass die Eigenthümlichkeiten der Salze hier in Betracht kommen, die unter dem Namen der electrolytischen Dissociation zusammengefasst werden, deutet die von dem Charakter der anderen Absorptionscurven durchaus abweichende Beschaffenheit der Curve für die Zuckerlösungen, ausserdem das additive Verhalten der Alkalinitrate und -Chloride. Ein Einfluss des Dissociationsgrades kommt jedenfalls in der Reihenfolge der Salze nicht zum Vorschein. Denn während zu Beginn der Reihe die weitgehend dissociirten Alkalisalze, am Ende der Nichtelectrolyt Zucker stehen, gehen die Sulfate der zweiwerthigen Metalle den stärker dissociirten Alkalisulfaten und -Carbonaten voraus.

Auch auf eine Wirksamkeit des Moleculargewichtes lässt die Stellung von Chlorthium und Zucker nicht schliessen. Denn sonst ist von einer solchen nichts wahrzunehmen, und die entgegengesetzte Reihenfolge von Kalium und Natrium spricht sehr gegen sie.

Ein Einfluss des Krystallwassergehaltes der festen Salze ist jedenfalls nach den für  $K_2CO_3$  und  $Na_2CO_3$  gefundenen Werthen auch für die concentrirtesten Lösungen durchaus unwahrscheinlich.

Von deutlichem Einfluss auf den Absorptionscoefficienten einer Lösung ist von den Eigenschaften des gelösten Salzes nur seine Werthigkeit. In Betracht kommt in den untersuchten Beispielen nicht das Molecular-, sondern das Aequivalentgewicht.

5. *Untersuchungen über die Diffusionsfähigkeit einiger Electrolyte in Alkohol.*

*Ein Beitrag zur Lehre von der Constitution der Lösungen; von W. Kawalki.*

(Fortsetzung und Schluss.)

**Die Versuche.**

Die Versuche sind auf den folgenden Seiten zunächst nach der Reihenfolge geordnet, in der die einzelnen Substanzen untersucht wurden. Innerhalb der Reihe der mit derselben Substanz angestellten Versuche sind zuerst immer die alkoholischen Lösungen aufgeführt, beginnend mit den grössten Concentrationen, die zur Anwendung kamen. Da die Salze sich sehr langsam lösten, kann nicht sicher behauptet werden, ob immer auch eine völlig gesättigte Lösung untersucht worden ist. Nur für KJ und NaAc wird wohl die Sättigungsgrenze erreicht sein, da diese Salze wegen ihrer besonders geringen Löslichkeit unter Erwärmen so lange der Lösung unterworfen wurden, dass beim Erkalten der Flüssigkeit sich wieder Salz abschied.

Es schliessen sich an die alkoholischen Lösungen eines jeden Salzes die untersuchten wässerigen Lösungen ebendesselben. Das für dieselben angewendete Verfahren war im wesentlichen mit dem für die alkoholischen Lösungen übereinstimmend, nur konnten die Vorsichtsmaassregeln, die auf ein ängstliches Fernhalten der Luftfeuchtigkeit gerichtet waren, in Fortfall kommen; auch durfte der Hahn der Pipette gefettet werden. Diese letzteren Untersuchungen sind weniger zahlreich, da für die vorliegende Arbeit es nur darauf ankam, über die Grösse der Aenderung der für die Diffusionsfähigkeit in Wasser beobachtbaren Werthe in den betrachteten Grenzen der Concentrationsunterschiede zu orientiren.

In der folgenden Auführung der einzelnen Versuche ist zunächst für einen jeden die Bezeichnung des benutzten Apparates angegeben; dann unter

$v$  in Kubikcentimetern das Volumen der verwendeten Lösung, zugleich also dasjenige des von den beiden Marken begrenzten Theiles der Pipette; unter

$h$  in Centimetern die halbe mittlere Höhe der einzelnen Schichten; unter

$T$  in Celsius-Graden die mittlere Temperatur des Versuches; unter

$S$  in Grammen die Salzmenge, wie dieselben sich als Summe der Rückstände aus den vier Schichten ergab; unter

$S'$  die aus der analysirten Controlllösung für dasselbe  $v$  berechnete Salzmenge; aus  $S$  und  $v$  ist  $m$  die Anzahl der Grammmoleculé pro Liter der verwendeten Lösung berechnet worden;

$v'$  in Kubikcentimetern ist das durch Verdunsten des Alkohols resp. durch Versuchsfehler entstandene Volumen des Fehlbetrages, der beim Verdrängen der IV. Schicht sich aufzeigte.

In den folgenden vier Zeilen sind untereinander als erste Columnne  $s$  in Grammen die Salzmenngen angegeben, die am Schlusse des Versuches durch Abdampfen ermittelt waren; in der zweiten Columnne steht als

$d$  in Einheiten der letzten Decimale von  $s$  die mit Rücksicht auf  $v'$  nothwendigen Correctionen; unter

$s'$  die corrigirten Salzmenngen; unter  $s''$  dieselben auf die Gesamtsumme 10 000 erweitert; unter

$h^2/kt$  die aus der obigen Tabelle für die einzelnen  $s'$  entnommenen Werthe dieses Arguments, die durch Interpolation erhalten wurden; unter

$t$  in Tagen die Diffusionsdauer für die einzelnen Schichten; unter

$k$  die aus  $h, t$  und  $h^2/kt$  berechneten Werthe für die  $k$  der einzelnen Schichten; unter

$p$  die diesen Werthen beizulegenden Gewichte, wie sie die Tabelle als Differenz der Salzmenngen für die beiden aufeinanderfolgenden Argumente  $h^2/kt$  der Tabelle, die das entnommene  $h^2/kt$  einschliessen, ergab; unter

$kp$  das Product aus diesen beiden Grössen der letzten Columnnen. In der folgenden Zeile ist zunächst für  $k$  das arithmetische Mittel in ( ) angegeben und dann noch der Werth als  $\Sigma kp / \Sigma p$  berechnet.

5. *Untersuchungen über die Diffusionsfähigkeit einiger Electrolyte in Alkohol.*

*Ein Beitrag zur Lehre von der Constitution der Lösungen; von W. Kawalki.*

(Fortsetzung und Schluss.)

**Die Versuche.**

Die Versuche sind auf den folgenden Seiten zunächst nach der Reihenfolge geordnet, in der die einzelnen Substanzen untersucht wurden. Innerhalb der Reihe der mit derselben Substanz angestellten Versuche sind zuerst immer die alkoholischen Lösungen aufgeführt, beginnend mit den grössten Concentrationen, die zur Anwendung kamen. Da die Salze sich sehr langsam lösten, kann nicht sicher behauptet werden, ob immer auch eine völlig gesättigte Lösung untersucht worden ist. Nur für KJ und NaAc wird wohl die Sättigungsgrenze erreicht sein, da diese Salze wegen ihrer besonders geringen Löslichkeit unter Erwärmen so lange der Lösung unterworfen wurden, dass beim Erkalten der Flüssigkeit sich wieder Salz abschied.

Es schliessen sich an die alkoholischen Lösungen eines jeden Salzes die untersuchten wässerigen Lösungen ebendesselben. Das für dieselben angewendete Verfahren war im wesentlichen mit dem für die alkoholischen Lösungen übereinstimmend, nur konnten die Vorsichtsmaassregeln, die auf ein ängstliches Fernhalten der Luftfeuchtigkeit gerichtet waren, in Fortfall kommen; auch durfte der Hahn der Pipette gefettet werden. Diese letzteren Untersuchungen sind weniger zahlreich, da für die vorliegende Arbeit es nur darauf ankam, über die Grösse der Aenderung der für die Diffusionsfähigkeit in Wasser beobachtbaren Werthe in den betrachteten Grenzen der Concentrationsunterschiede zu orientiren.

In der folgenden Aufführung der einzelnen Versuche ist zunächst für einen jeden die Bezeichnung des benutzten Apparates angegeben; dann unter



$v$  in Kubikcentimetern das Volumen der verwendeten Lösung, zugleich also dasjenige des von den beiden Marken begrenzten Theiles der Pipette; unter

$h$  in Centimetern die halbe mittlere Höhe der einzelnen Schichten; unter

$T$  in Celsius-Graden die mittlere Temperatur des Versuches; unter

$S$  in Grammen die Salzmenge, wie dieselben sich als Summe der Rückstände aus den vier Schichten ergab; unter

$S'$  die aus der analysirten Controlllösung für dasselbe  $v$  berechnete Salzmenge; aus  $S$  und  $v$  ist  $m$  die Anzahl der Grammmoleculé pro Liter der verwendeten Lösung berechnet worden;

$v'$  in Kubikcentimetern ist das durch Verdunsten des Alkohols resp. durch Versuchsfehler entstandene Volumen des Fehlbetrages, der beim Verdrängen der IV. Schicht sich aufzeigte.

In den folgenden vier Zeilen sind untereinander als erste Columnne  $s$  in Grammen die Salzmengen angegeben, die am Schlusse des Versuches durch Abdampfen ermittelt waren; in der zweiten Columnne steht als

$d$  in Einheiten der letzten Decimale von  $s$  die mit Rücksicht auf  $v'$  nothwendigen Correctionen; unter

$s'$  die corrigirten Salzmengen; unter  $s''$  dieselben auf die Gesamtsumme 10 000 erweitert; unter

$h^2/kt$  die aus der obigen Tabelle für die einzelnen  $s'$  entnommenen Werthe dieses Arguments, die durch Interpolation erhalten wurden; unter

$t$  in Tagen die Diffusionsdauer für die einzelnen Schichten; unter

$k$  die aus  $h$ ,  $t$  und  $h^2/kt$  berechneten Werthe für die  $k$  der einzelnen Schichten; unter

$p$  die diesen Werthen beizulegenden Gewichte, wie sie die Tabelle als Differenz der Salzmengen für die beiden aufeinanderfolgenden Argumente  $h^2/kt$  der Tabelle, die das entnommene  $h^2/kt$  einschliessen, ergab; unter

$kp$  das Product aus diesen beiden Grössen der letzten Columnen. In der folgenden Zeile ist zunächst für  $k$  das arithmetische Mittel in ( ) angegeben und dann noch der Werth als  $\Sigma kp / \Sigma p$  berechnet.

## I. NaJ in Alkohol (=149,91)

1. Apparat C.	$v = 22,225$	$h = 0,7427$	$T = 13,99^\circ$
$S = 0,7398$ g	$S' = 0,7393$ g	$m = 0,222$	$v' = 0,442$ ccm
$s$	$d$	$s'$	$h^3/k t$
			$t$
			$k$
			$p$
			$k p$
I. 0,0243	- 11	0,0232	314
		0,3082	4,970
II. 0,0904	- 22	0,0882	1192
		0,3172	4,990
III. 0,2411	- 29	0,2382	3220
		0,3296	5,011
IV. 0,3840	+ 62	0,3902	5274
		0,3149	5,011
		0,350	249
			87,04

$$k (= 0,348) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,351.$$

2. Apparat B.	$v = 21,489$	$h = 0,7090$	$T = 7,26^\circ$
$S = 0,7180$ g	$S' = 0,7169$ g	$m = 0,223$	$v' = 0,308$ ccm
I. 0,0311 — 9	0,0302 421	0,2680 6,030	0,311 151 46,97
II. 0,0972 — 15	0,0957 1393	0,2754 6,057	0,301 147 44,30
III. 0,2333 — 18	0,2315 3224	[0,2451?] 6,083	— [19] —
VI. 0,3564 + 42	0,3606 5022	0,2738 6,083	0,302 266 80,28

$$k (= 0,305) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,304.$$

3. Apparat A.	$v = 15,509$	$h = 0,5815$	$T = 12,99^{\circ}$					
$S = 0,4009$ g	$S' = 0,4004$ g	$m = 0,172$	$v' = 0,235$ ccm					
I. 0,0068	- 3	0,0065	161	0,4053	2,142	0,390	58	22,59
II. 0,0355	- 9	0,0346	863	0,4418	2,184	0,351	118	41,35
III. 0,1261	- 15	0,1246	3108	0,4680	2,215	0,326	60	19,57
VI. 0,2325	+ 27	0,2352	5868	0,4397	2,215	0,347	214	74,30

$$k (= 0,354) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,351.$$

4. Apparat B.		$v = 21,489$	$h = 0,7090$	$T = 13,52^\circ$
$S = 0,3432$ g		$S' = 0,3427$ g	$m = 0,107$	$v' = 0,652$ ccm
I.	0,0191 — 11	0,0180 524	0,2407 5,665	0,369 151 55,67
II	0,0500 — 14	0,0486 1416	0,2533 5,680	0,349 154 53,81
III.	0,1126 — 16	0,1110 3234	0,2662 5,701	0,331 19 6,29
VI.	0,1615 + 41	0,1656 4826	0,2458 5,701	0,359 285 102,24

$$k (= 0,352) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,358.$$

5. Apparat A.	$v = 15,509$	$h = 0,5815$	$T = 13,72^\circ$					
$S = 0,2025$ g	$S' = 0,2034$ g	$m = 0,087$	$v' = 0,356$ ccm					
I. 0,0089	- 4	0,0085	420	0,2683	3,292	0,383	151	57,81
II. 0,0275	- 7	0,0268	1324	0,2780	3,319	0,366	147	53,37
III. 0,0674	- 8	0,0666	3289	—	—	—	—	—
IV. 0,0987	+ 19	0,1006	4967	0,2656	3,361	0,379	285	107,95

$$k (= 0,376) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,377.$$

I. NaJ in Wasser.  
(Parallelversuche 6 und 7.)

6. Apparat A'. $S = 0,6341 \text{ g}$		$v = 17,583$ $S' = 0,6339 \text{ g}$	$h = 0,6670$ $m = 0,241$	$T = 12,73^\circ$			
	$s$	$s''$	$h^2/kt$	$t$	$k$	$p$	$kp$
I.	0,0219	345	0,2962	1,604	0,936	112	104,9
II.	0,0812	1280	0,2910	1,615	0,947	147	139,2
III.	0,2045	3225	0,3216	1,626	0,851	29	24,7
IV.	0,3265	5150	0,2946	1,626	0,929	266	247,1

$$k (= 0,916) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,931.$$

7. Apparat D.	$\varepsilon = 20,608$	$h = 0,6649$	$T = 12,73^\circ$			
$S = 0,7432 \text{ g}$	$S' = 0,7429 \text{ g}$	$m = 0,241$				
I. 0,0272	366	0,2881	1,603	0,957	112	107,2
II. 0,0952	1281	0,2907	1,617	0,941	147	138,2
III. 0,2387	3212	?	1,630	—	—	—
IV. 0,3821	5141	0,2931	1,630	0,925	266	246,1

$$k (= 0,941) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,936.$$

(Parallelversuche 8 und 9.)

8. Apparat A'. $S = 0,2269 \text{ g}$	$v = 17,583$ $S' = 0,2286 \text{ g}$	$h = 0,6670$ $m = 0,086$	$T = 13,65^\circ$		
I. 0,0125	551 0,2336	1,879 1,014	151 153,1		
II. 0,0332	1463 0,2411	1,891 0,976	154 150,3		
III. 0,0723	3187 0,2059	1,902 1,187	45 51,1		
IV. 0,1089	4799 0,2420	1,902 0,967	285 275,6		

$$k (= 1,024) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,992.$$

9. Apparat D.	$v = 20,608$	$h = 0,6649$	$T = 13,65^\circ$			
$S = 0,2675 \text{ g}$	$S' = 0,2683 \text{ g}$	$m = 0,086$				
I. 0,0152	568	0,2294	1,883	1,023	192	196,5
II. 0,0394	1473	0,2385	1,897	0,977	154	150,5
III. 0,0857	3204	0,2198	1,911	1,053	45	47,4
IV. 0,1272	4755	0,2359	1,911	0,982	285	279,8

$$k (= 1,009) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,997.$$

II. LiCl in Alkohol (= 42,483)

10. Apparat B.		$v = 21,489$	$h = 0,7090$	$T = 13,94^\circ$				
$S = 0,5183 \text{ g}$		$S' = 0,5177 \text{ g}$	$m = 0,567$	$v' = 0,208 \text{ cem}$				
$s$	$d$	$s'$	$s''$	$h^2/kt$	$t$	$k$	$p$	$kp$
I. 0,0058	— 2	0,0056	108	0,4624	4,014	0,271	40	10,83
II. 0,0421	— 8	0,0413	797	0,4729	4,022	0,264	107	28,28
III. 0,1590	— 12	0,1578	3045	0,5267	4,031	0,237	64	15,15
IV. 0,3114	+ 22	0,3136	6050	0,4879	4,031	0,256	197	50,35

$$k (= 0,257) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,256.$$

## (Parallelversuche 11 und 12.)

11. Apparat A'.		$v = 17,583$	$h = 0,6670$	$T = 13,10^\circ$
$S = 0,3783 \text{ g}$		$S' = 0,3778 \text{ g}$	$m = 0,507$	$v' = 0,799 \text{ ccm.}$
$s$	$d$	$s'$	$s''$	$h^3/k t$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
I. 0,0065	- 10	0,0055	145	0,4217 4,113 0,256 48 12,30
II. 0,0391	- 27	0,0364	962	0,3991 4,127 0,270 128 34,57
III. 0,1227	- 38	0,1189	3143	0,4329 4,147 0,248 52 12,89
IV. 0,2100	+ 75	0,2175	5750	0,4106 4,147 0,261 214 55,91

$$k (= 0,259) = \frac{\Sigma k p}{\Sigma p} = 0,262.$$

12. Apparat B.		$v = 21,489$	$h = 0,7125$	$T = 13,10^\circ$
$S = 0,4631 \text{ g}$		$S' = 0,4627 \text{ g}$	$m = 0,507$	$v' = 0,141 \text{ ccm}$
I. 0,0071	- 1	0,0070	151	0,4151 4,107 0,298 48 14,21
II. 0,0383	- 5	0,0378	816	0,4629 4,128 0,266 107 28,25
III. 0,1418	- 8	0,1410	3045	0,5267 4,148 0,232 64 14,78
IV. 0,2759	+ 14	0,2773	5988	0,4704 4,148 0,260 197 50,94

$$k (= 0,264) = \frac{\Sigma k p}{\Sigma p} = 0,262.$$

## (Parallelversuche 13 und 14.)

13. Apparat B.		$v = 21,489$	$h = 0,7125$	$T = 12,50^\circ$				
$S = 0,2988 \text{ g}$		$S' = 0,2998 \text{ g}$	$m = 0,327$	$v' = 0,080 \text{ ccm}$				
I. 0,0047	- 1	0,0046	154	0,4118	4,205	0,293	48	14,07
II. 0,0262	- 1	0,0261	873	0,4373	4,226	0,275	118	32,41
III. 0,0921	- 3	0,0918	3072	0,5016	4,252	0,238	60	14,28
IV. 0,1758	+ 5	0,1763	5901	0,4478	4,252	0,267	214	57,06

$$k (= 0,268) = \frac{\Sigma k p}{\Sigma p} = 0,268.$$

14. Apparat C.		$v = 22,225$	$h = 0,7427$	$T = 12,50^\circ$				
$S = 0,3090 \text{ g}$		$S' = 0,3096 \text{ g}$	$m = 0,327$	$v' = 0,085 \text{ ccm}$				
I. 0,0039	- 1	0,0038	123	0,4459	4,198	0,295	48	14,14
II. 0,0245	- 1	0,0244	790	0,4765	4,219	0,274	107	29,36
III. 0,0951	- 3	0,0948	3068	0,5058	4,244	0,257	60	15,43
IV. 0,1855	+ 5	0,1860	6019	0,4792	4,244	0,271	197	53,43

$$k (= 0,274) = \frac{\Sigma k p}{\Sigma p} = 0,273.$$

15. Apparat C.		$v = 22,225$	$h = 0,7427$	$T = 13,76^\circ$				
$S = 0,1513 \text{ g}$		$S' = 0,1503$	$m = 0,160$	$v' = 0,206 \text{ ccm}$				
I. 0,0086	- 1	0,0085	562	0,2306	5,970	0,401	151	60,5
II. 0,0194	- 2	0,0192	1269	0,2942	5,981	0,314	147	46,1
III. 0,0486	- 3	0,0483	3193	0,2108	5,991	0,437	45	19,7
IV. 0,0747	+ 6	0,0753	4976	0,2669	5,991	0,345	285	98,3

$$k (= 0,374) = \frac{\Sigma k p}{\Sigma p} = 0,358.$$

16. Apparat B.		$v = 21,489$	$h = 0,7090$	$T = 13,35^\circ$		
$S = 0,1440 \text{ g}$		$S' = 0,1439$	$m = 0,158$	$v' = 0,272 \text{ ccm}$		
$s$	$d$	$s'$	$s''$	$h^3/k t$	$t$	$k \quad p \quad kp$
I. 0,0067	- 2	0,0065	451	0,2574	6,193	0,315 151 47,6
II. 0,0245	- 3	0,0242	1680	0,1893	6,201	0,428 156 66,8
III. 0,0461	- 2	0,0459	3188	0,2067	6,214	0,391 45 17,6
IV. 0,0667	+ 7	0,0674	4681	0,2262	6,214	0,358 305 109,1

$$k (= 0,973) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,967.$$

II'. LiCl in Wasser.

(Parallelversuche 17 und 18.)

17. Apparat D.		$v = 20,608$	$h = 0,6649$	$T = 12,60^\circ$		
$S = 0,4825 \text{ g}$		$S' = 0,4816$	$m = 0,5510$			
I. 0,0167	—	—	346	0,2958	1,810	0,826 112 92,5
II. 0,0575	—	—	1192	0,3172	1,823	0,764 140 107,0
III. 0,1560	—	—	3283	0,2920	1,834	0,825 6 5,0
IV. 0,2523	—	—	5229	0,3074	1,834	0,783 266 208,6

$$k (= 0,799) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,788.$$

18. Apparat B.		$v = 21,489$	$h = 0,7090$	$T = 8,89^\circ$		
$S = 0,5030 \text{ g}$		$S' = 0,5022$	$m = 0,551$			
I. 0,0086	—	—	171	0,3968	1,819	0,697 58 40,4
II. 0,0478	—	—	950	0,4038	1,830	0,680 128 87,1
III. 0,1603	—	—	3188	0,3784	1,841	0,722 35 25,3
IV. 0,2863	—	—	5691	0,3977	1,841	0,687 230 157,9

$$k (= 0,697) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,689.$$

19. Apparat A'.		$v = 17,870$	$h = 0,6751$	$T = 14,46^\circ$		
$S = 0,2103 \text{ g}$		$S' = 0,2099$	$m = 0,277$			
I. 0,0079	—	—	376	0,2843	1,915	0,838 112 93,8
II. 0,0304	—	—	1445	0,2457	1,926	0,962 154 148,1
III. 0,0668	—	—	3177	0,1977	1,937	1,188 45 53,5
IV. 0,1052	—	—	5002	0,2706	1,937	0,868 266 230,9

$$k (= 0,964) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,912.$$

20. Apparat A'.		$v = 17,870$	$h = 0,6751$	$T = 13,24^\circ$		
$S = 0,1751 \text{ g}$		$S' = 0,1737$	$m = 0,231$			
I. 0,0081	—	—	463	0,2569	1,803	0,984 151 148,6
II. 0,0244	—	—	1393	0,2592	1,811	0,971 154 149,5
III. 0,0558	—	—	3187	0,2059	1,817	1,218 45 54,8
IV. 0,0868	—	—	4957	0,2642	1,817	0,940 285 270,6

$$k (= 1,031) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,982.$$

## III. KAc in Alkohol (= 98,15)

21. Apparat B.		$v = 21,489$		$h = 0,7090$		$T = 13,84^\circ$	
$S = 0,5488 \text{ g}$		$S' = 0,5497 \text{ g}$		$m = 0,260$		$v' = 0,260 \text{ cm}$	
$s$	$d$	$s'$	$s''$	$h^2/k \text{ t}$	$t$	$k$	$p$
							$k p$
I. 0,0214	- 11	0,0203	370	0,2866	5,074	0,346	112
II. 0,0693	- 19	0,0674	1228	0,3063	5,086	0,323	147
III. 0,1760	- 26	0,1734	3160	?	5,099	—	—
IV. 0,2821	+ 56	0,2877	5242	0,3095	5,099	0,319	266
							84,73

$$k (= 0,327) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,326.$$

22. Apparat B.		$v = 21,489$	$h = 0,7125$	$T = 12,70^\circ$				
$S = 0,3964 \text{ g}$		$S' = 0,3973 \text{ g}$	$m = 0,188$	$v' = 0,0871 \text{ cm}$				
I. 0,0088	- 1	0,0087	219	0,3573	4,029	0,353	86	30,33
II. 0,0403	- 2	0,0401	1012	0,3798	4,045	0,330	128	42,30
III. 0,1260	- 4	0,1256	3169	0,4053	4,063	0,308	35	10,79
IV. 0,2213	+ 7	0,2220	5600	0,3781	4,063	0,330	230	76,00

$$k (= 0,330) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,333.$$

23. Apparat C.		$v = 22,225$		$h = 0,7427$		$T = 14,00^\circ$			
$S = 0,4090 \text{ g}$		$S' = 0,4082 \text{ g}$		$m = 0,187$		$v' = 0,689 \text{ cm}$			
I.	0,0148	- 9	0,0139	339	0,2986	4,939	0,374	112	41,89
II.	0,0479	- 19	0,0460	1125	0,3395	4,954	0,328	140	45,91
III.	0,1326	- 26	0,1300	3179	0,3912	4,967	0,284	35	9,94
IV.	0,2137	+ 54	0,2191	5357	0,3303	4,967	0,336	249	83,72

$$k (= 0,331) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,339.$$

24. Apparat C.		$v = 22,225$	$h = 0,7427$	$T = 14,35^\circ$
$S = 0,3649 \text{ g}$		$S' = 0,3657 \text{ g}$	$m = 0,167$	$v' = 0,193 \text{ cm}$
I. 0,0194	- 3	0,0191 523	0,2410 5,974	0,383 151 57,85
II. 0,0499	- 4	0,0495 1358	0,2683 5,985	0,343 154 52,90
III. 0,1158	- 6	0,1152 3158	0,1874 5,994	0,491 75 36,83
IV. 0,1798	+ 13	0,1811 4961	0,2648 5,994	0,348 285 99,04

$$k (= 0,391) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,371.$$

25. Apparat C.		$v = 22,225$	$h = 0,7427$	$T = 14,00^\circ$
$S = 0,2942 \text{ g}$		$S' = 0,2953 \text{ g}$	$m = 0,135$	$v' = 0,147 \text{ ccm}$
I. 0,0083	- 1	0,0082	279	0,3249 4,040 0,420 86 36,14
II. 0,0297	- 3	0,0294	999	0,3848 4,051 0,354 128 45,29
III. 0,0948	- 4	0,0944	3209	0,3472 4,063 0,391 29 11,34
IV. 0,1614	+ 8	0,1622	5513	0,3594 4,063 0,378 249 94,06

$$k (= 0,366) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,380.$$

## III. KAc in Wasser.

26. Apparat A.	$v = 15,509$	$h = 0,5815$	$T = 14,31^\circ$			
$S = 0,3062 \text{ g}$	$S' = 0,3044 \text{ g}$	$m = 0,201$				
$s$	$s''$	$h^2/k t$	$t$	$k$	$p$	$k p$
I. 0,0373	1218	0,1362	2,724	0,911	149	135,8
II. 0,0574	1875	0,1485	2,751	0,828	80	66,2
III. 0,0948	3096	0,1596	2,776	0,763	48	36,6
IV. 0,1167	3811	0,1348	2,776	0,904	170	153,6

$$k (= 0,852) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,877.$$

27. Apparat A.	$v = 15,509$	$h = 0,5815$	$T = 12,60^\circ$
$S = 0,1676 \text{ g}$	$S' = 0,1671 \text{ g}$	$m = 0,110$	
I. 0,0213	1271	0,1309	2,809 0,920 149 137,0
II. 0,0340	2029	0,1196	2,830 0,998 66 65,9
III. 0,0516	3078	0,1538	2,842 0,774 48 37,1
IV. 0,0607	3622	0,1193	2,842 0,997 175 174,5

$$k (= 0,922) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,946.$$

## IV. NaAc in Alkohol (= 82,07)

(Parallelversuche 28 und 29.)

28. Apparat A'.		$v = 17,583$	$h = 0,6670$	$T = 12,70^\circ$
$S = 0,1754 \text{ g}$		$S' = 0,1746 \text{ g}$	$m = 0,122$	$v' = 0,346 \text{ ccm}$
$s$	$d$	$s'$	$s''$	$h^2/k t$
I. 0,0076	- 3	0,0073	416	0,2693
II. 0,0226	- 5	0,0221	1260	0,2968
III. 0,0571	- 7	0,0564	3215	[0,23 od. 0,34?]
IV. 0,0881	+ 15	0,0896	5109	0,2879
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$
				$k p$
				$t$
				$k$
				$p$

$$k (= 0,315) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,314.$$

29. Apparat C.	$v = 22,225$	$h = 0,7427$	$T = 12,70^\circ$					
$S = 0,2217 \text{ g}$	$S' = 0,2207 \text{ g}$	$m = 0,122$	$v' = 0,170 \text{ ccm}$					
I. 0,0087	- 1	0,0086	388	0,2797	4,967	0,397	112	44,29
II. 0,0222	- 3	0,0219	987	0,3895	4,980	0,284	128	36,28
III. 0,0701	- 3	0,0698	3149	0,4269	4,998	0,259	52	13,40
IV. 0,1207	+ 7	0,1214	5476	0,3525	4,998	0,313	249	77,71

$$k (= 0,313) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,318.$$

(Parallelversuche 30 und 31.)

30. Apparat A'.		$v = 17,583$		$h = 0,6670$		$T = 13,97^\circ$	
$S = 0,1450 \text{ g}$		$S = 0,1461 \text{ g}$		$m = 0,101$		$v' = 0,209 \text{ ccm}$	
I. 0,0054	- 1	0,0053	365	0,2886	4,281	0,360	112 40,33
II. 0,0165	- 3	0,0162	1117	0,3421	4,296	0,303	140 42,38
III. 0,0468	- 3	0,0465	3207	0,3504	4,311	0,295	29 8,54
IV. 0,0763	+ 7	0,0770	5311	0,3218	4,311	0,321	249 79,87

$$k (= 0,320) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,323.$$



31. Apparat C.  $v = 22,225$   $h = 0,7427$   $T = 13,97^\circ$  $S = 0,1859$  g  $S' = 0,1847$  g  $m = 0,101$ 

	$s$	$d$	$s'$	$s''$	$h^2/k t$	$t$	$k$	$p$	$k p$
I.	0,0050	- 1	0,0049	263	0,3336	4,256	0,389	86	33,41
II.	0,0176	- 2	0,0174	936	0,4091	4,275	0,315	118	37,22
III.	0,0584	- 3	0,0581	3126	0,4502	4,293	0,285	52	14,84
IV.	0,1049	+ 6	0,1055	5675	0,3943	4,293	0,326	230	74,95

$$k (= 0,329) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,330.$$

IV'. NaAc in Wasser.

32. Apparat A'.  $v = 17,583$   $h = 0,6670$   $T = 14,01^\circ$  $S = 0,1849$  g  $S' = 0,1844$  g  $m = 0,128$ 

I.	0,0067	—	—	362	0,2897	1,991	0,771	112	86,57
II.	0,0227	—	—	1228	0,3063	2,006	0,724	147	106,83
III.	0,0593	—	—	3207	0,2222	2,019	0,969	45	43,52
IV.	0,0962	—	—	5203	0,3032	2,019	0,727	266	192,32

$$k (= 0,798) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,756.$$

33. Apparat A'.  $v = 17,585$   $h = 0,6670$   $T = 14,47^\circ$  $S = 0,1793$  g  $S' = 0,1806$  g  $m = 0,124$ 

I.	0,0074	—	—	413	0,2701	2,162	0,762	151	115,0
II.	0,0235	—	—	1311	0,2818	2,172	0,727	147	106,9
III.	0,0568	—	—	3168	0,1919	2,183	1,062	60	63,7
IV.	0,0916	—	—	5108	0,2877	2,183	0,708	266	188,4

$$k (= 0,815) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,760.$$

V.  $\frac{1}{2}(\text{CaN}_2\text{O}_6)$  in Alkohol (= 82,04).34. Apparat B.  $v = 21,489$   $h = 0,7090$   $T = 13,60^\circ$  $S = 0,5446$  g  $S' = 0,5428$  g  $m = 0,309$   $v' = 0,175$ 

I.	0,0109	- 3	0,0106	195	0,3763	4,637	0,288	58	16,71
II.	0,0530	- 6	0,0524	962	0,3991	4,661	0,270	128	34,59
III.	0,1721	- 11	0,1710	3140	0,4360	4,681	0,246	52	12,81
IV.	0,3086	+ 20	0,3106	5703	0,4003	4,681	0,268	230	61,70

$$k (= 0,268) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,269.$$

(Parallelversuche 35 und 36.)

35. Apparat A'.  $v = 17,583$   $h = 0,6670$   $T = 13,16^\circ$  $S = 0,3108$  g  $S' = 0,3101$  g  $m = 0,215$   $v' = 0,215$ 

I.	0,0092	- 3	0,0089	286	0,3212	4,740	0,292	86	25,13
II.	0,0354	- 5	0,0349	1123	0,3401	4,755	0,275	140	38,52
III.	0,1006	- 9	0,0997	3208	0,3488	4,769	0,268	29	7,75
IV.	0,1656	+ 17	0,1673	5383	0,3952	4,769	0,278	249	69,30

$$k (= 0,278) = \frac{\sum k p}{\sum p} = 0,279.$$

36. Apparat C.		$v = 22,225$	$h = 0,7427$	$T = 13,16^\circ$				
$S = 0,3908$ g		$S' = 0,3919$ g	$m = 0,215$	$v' = 0,142$				
	$s \quad d$	$s' \quad s''$	$h^2/kt$	$t$	$k$	$p$	$kp$	
I.	0,0060 — 1	0,0059 151	0,4151	4,744	0,280	48	13,44	
II.	0,0365 — 4	0,0361 924	0,4145	4,761	0,280	118	32,98	
III.	0,1239 — 6	0,1233 3155	0,4208	4,776	0,274	52	14,27	
IV.	0,2244 + 11	0,2255 5770	0,4155	4,776	0,278	214	59,48	

$$k (= 0,278) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0,278.$$

V.  $\frac{1}{2}(\text{CaN}_2\text{O}_6)$  in Wasser.

37. Apparat C.		$v = 22,225$	$h = 0,7427$	$T = 13,70^\circ$				
$S = 0,5858$ g		$S' = 0,5869$ g	$m = 0,321$					
I.	0,0098 —	— 167	0,4002	1,908	0,722	58	41,90	
II.	0,0550 —	— 939	0,4080	1,923	0,703	128	89,99	
III.	0,1845 —	— 3149	0,4268	1,936	0,668	52	34,70	
IV.	0,3365 —	— 5745	0,4094	1,936	0,696	230	160,06	

$$k (= 0,697) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0,698.$$

(Parallelversuche 38 und 39.)

38. Apparat D.		$v = 19,067$	$h = 0,7140$	$T = 13,92^\circ$				
$S = 0,2172$ g		$S' = 0,2184$ g	$m = 0,139$					
I.	0,0054 —	— 249	0,3411	2,106	0,710	86	61,0	
II.	0,0255 —	— 1174	0,3232	2,114	0,746	140	104,5	
III.	0,0703 —	— 3237	—	2,125	—	—	—	
IV.	0,1160 —	— 5340	0,3272	2,125	0,733	249	182,6	

$$k (= 0,730) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0,733.$$

39. Apparat C.		$v = 22,225$	$h = 0,7427$	$T = 13,92^\circ$				
$S = 0,2533$ g		$S' = 0,2546$ g	$m = 0,139$					
I.	0,0052	—	205	0,3677	2,102	0,714	58	42,4
II.	0,0274	—	1082	0,3537	2,111	0,739	140	103,1
III.	0,0811	—	3202	0,3583	2,121	0,726	29	21,0
IV.	0,1396	—	5511	0,3591	2,121	0,724	249	179,7

$$k (= 0,726) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0,727.$$

VI. KJ in Alkohol (= 165,99).

(Parallelversuche 40 und 41.)

40. Apparat A'.		$v = 17,583$	$h = 0,6670$	$T = 13,67^\circ$				
$S = 0,2606$ g		$S' = 0,2600$ g	$m = 0,089$	$v' = 0$				
I.	0,0082 —	— 315	0,3078	3,640	0,397	112	44,5	
II.	0,0311 —	— 1193	0,3169	3,658	0,384	140	53,7	
III.	0,0850 —	— 3262	—	—	—	—	—	
IV.	0,1363 —	— 5230	0,3076	3,677	0,393	266	104,6	

$$k (= 0,391) = \frac{\Sigma kp}{\Sigma p} = 0,392.$$

41. Apparat C.		$v = 22,225$	$h = 0,7427$	$T = 13,67^\circ$			
$S = 0,3380 \text{ g}$		$S' = 0,3391 \text{ g}$	$m = 0,091$	$v' = 0,207$			
$s$	$d$	$s'$	$s''$	$h^2/kt$	$t$	$k$	$p$ $kp$
I.	0,0075 — 2	0,0073	216	0,3589	3,647	0,421	86 36,2
II.	0,0370 — 5	0,0365	1080	0,3544	3,667	0,424	140 59,4
III.	0,1070 — 6	0,1064	3148	0,4279	3,683	0,350	52 18,2
IV.	0,1865 + 13	0,1878	5556	0,3686	3,683	0,406	230 93,4

$$k (= 0,400) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,408.$$

42. Apparat C.		$v = 22,225$	$h = 0,7427$	$T = 12,66^\circ$			
$S = 0,3026 \text{ g}$		$S' = 0,3031 \text{ g}$	$m = 0,0820$	$v' = 0,143$			
I.	0,0121 — 1	0,0120	396	0,2766	3,898	0,512	112 57,3
II.	0,0329 — 3	0,0326	1078	0,3550	3,931	0,395	140 55,3
III.	0,0953 — 4	0,0949	3136	0,4400	3,967	0,316	52 16,4
IV.	0,1623 + 8	0,1631	5390	0,3365	3,967	0,413	249 102,9

$$k (= 0,409) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,419.$$

## VI. KJ in Wasser.

(Parallelversuche 43 und 44.)

43. Apparat A.		$v = 17,583$	$h = 0,6670$	$T = 13,11^\circ$		
$S = 0,2608 \text{ g}$		$S' = 0,2596 \text{ g}$	$m = 0,0893$			
$s$	$s''$	$h^2/kt$	$t$	$k$	$p$	$kp$
I. 0,0264	1012	0,1582	2,174	1,294	139	179,8
II. 0,0471	1806	0,1622	2,189	1,253	78	97,7
III. 0,0817	3133	0,1761	2,200	1,148	38	43,6
IV. 0,1056	4049	0,1564	2,200	1,293	167	215,9

$$k (= 1,247) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 1,272.$$

44. Apparat C.		$v = 22,225$	$h = 0,7427$	$T = 13,11^\circ$			
$S = 0,3293 \text{ g}$		$S' = 0,3282 \text{ g}$	$m = 0,0893$				
I.	0,0233	708	0,2026	2,173	1,253	192	240,6
II.	0,0529	1606	0,2063	2,189	1,221	156	190,5
III.	0,1049	3186	0,2050	2,200	1,223	45	55,0
IV.	0,1482	4500	0,2043	2,200	1,227	305	374,3

$$k (= 1,231) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 1,233.$$

VII. AgNO<sub>3</sub> in Alkohol (= 169,98).

(Parallelversuche 45 und 46.)

45. Apparat B.		$v = 21,489$	$h = 0,7125$	$T = 14,54^\circ$			
$S = 0,3802 \text{ g}$		$S' = 0,3811 \text{ g}$	$m = 0,104$	$v' = 0,028$			
$s$	$d$	$s'$	$s''$	$h^2/kt$	$t$	$k$	$p$ $kp$
I.	0,0077 —	0,0077	202	0,3703	3,696	0,371	58 21,65
II.	0,0379 — 1	0,0378	994	0,3867	3,712	0,354	123 45,27
III.	0,1203 — 1	0,1202	3162	0,4137	3,731	0,329	52 17,10
IV.	0,2143 + 2	0,2145	5642	0,3872	3,731	0,351	230 80,82

$$k (= 0,351) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,352.$$

46. Apparat C		$v = 22,225$		$h = 0,7427$		$T = 14,54^\circ$	
$S = 0,3939 \text{ g}$		$S' = 0,3942 \text{ g}$		$m = 0,104$		$v' = 0,069$	
$s$	$d$	$s'$	$s''$	$h^3/kt$	$t$	$k$	$p$ $kp$
I. 0,0064	- 1	0,0063	159	0,4070	3,717	0,364	58   21,15
II. 0,0375	- 2	0,0373	947	0,4050	3,735	0,364	128   46,67
III. 0,1251	- 2	0,1249	3171	0,4025	3,751	0,365	35   12,79
IV. 0,2249	+ 5	0,2254	5723	0,4046	3,751	0,363	230   83,59

$$k (= 0,364) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,364.$$

(Parallelversuche 47 und 48.)

47. Apparat B		$v = 21,489$		$h = 0,7125$		$T = 13,43^\circ$			
$S = 0,2478 \text{ g}$		$S' = 0,2469 \text{ g}$		$m = 0,0676$		$v' = 0,219$			
I.	0,0056	- 2	0,0054	218	0,3578	3,871	0,366	86	31,52
II.	0,0262	- 3	0,0259	1045	0,3670	3,891	0,355	128	45,50
III.	0,0785	- 6	0,0779	3144	0,4319	3,908	0,301	52	15,64
IV.	0,1375	+ 11	0,1386	5593	0,3766	3,908	0,346	230	79,33

$$k (= 0,342) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,347.$$

48. Apparat C.		$v = 22,225$	$h = 0,7427$	$T = 13,43^\circ$				
$S = 0,2544 \text{ g}$		$S' = 0,2554 \text{ g}$	$m = 0,0676$	$v' = 0,184 \text{ ccm}$				
I. 0,0056	- 1	0,0055	216	0,3589	3,887	0,395	86	34,00
II. 0,0245	- 3	0,0242	951	0,4034	3,913	0,347	128	44,73
III. 0,0804	- 5	0,0799	3141	0,4360	3,936	0,321	52	16,71
IV. 0,1439	+ 9	0,1448	5692	0,3980	3,936	0,352	230	80,99

$$k (= 0,354) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,356.$$

VII'.  $\text{AgNO}_3$  in Wasser.

49. Apparat D.		$v = 20,608$	$h = 0,6649$	$T = 15,06^\circ$		
$S = 0,6090 \text{ g}$		$S' = 0,6092 \text{ g}$	$m = 0,174$			
	$s$	$s''$	$h^3/kt$	$t$	$k$	$p$
I.	0,0434	713	0,2016	1,945	1,127	192
II.	0,0978	1606	0,2063	1,957	1,095	156
III.	0,1938	3182	0,2018	1,969	1,113	45
IV.	0,2740	4499	0,2042	1,969	1,100	305
						$kp$
						216,5
						170,8
						50,1
						335,4

$$k (= 1,109) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 1,107.$$

(Parallelversuche 50 und 51.)

50. Apparat A'.		$v = 17,583$	$h = 0,6670$	$T = 12,63^\circ$		
$S = 0,3057 \text{ g}$		$S' = 0,3061 \text{ g}$	$m = 0,1023$			
I. 0,0190	622	0,2191	1,932	1,051	192	201,8
II. 0,0468	1531	0,2240	1,946	1,020	156	159,2
III. 0,1000	3271	—	1,963	—	—	—
IV. 0,1399	4576	0,2135	1,963	1,062	305	323,8

$$k (= 1,044) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 1,053.$$

51. Apparat D.  $v = 20,608$   $h = 0,6649$   $T = 12,63^\circ$  $S = 0,3583$  g  $S' = 0,3588$  g  $m = 0,1023$ 

	$s$	$s''$	$h^2/kt$	$t$	$k$	$p$	$kp$
I.	0,0234	653	0,2131	1,929	1,075	192	206,5
II.	0,0557	1555	0,2183	1,944	1,042	156	162,5
III.	0,1156	3226	0,2493	1,961	0,904	19	17,2
IV.	0,1636	4566	0,2123	1,961	1,062	305	323,9

$$k (= 1,021) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 1,057.$$

(Parallelversuche 52 und 53.)

52. Apparat D.  $v = 20,608$   $h = 0,6649$   $T = 14,17^\circ$  $S = 0,1786$  g  $S' = 0,1797$  g  $m = 0,051$ 

I.	0,0094	526	0,2402	1,571	1,172	151	176,9
II.	0,0261	1462	0,2413	1,582	1,158	154	178,3
III.	0,0581	3253	—	1,594	—	—	—
IV.	0,0850	4759	0,2364	1,594	1,173	285	334,4

$$k (= 1,168) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 1,169.$$

53. Apparat A'.  $v = 17,583$   $h = 0,6670$   $T = 14,17^\circ$  $S = 0,1525$  g  $S' = 0,1533$  g  $m = 0,051$ 

I.	0,0078	512	0,2439	1,551	1,176	151	177,6
II.	0,0211	1383	0,2618	1,563	1,087	154	167,4
III.	0,0494	3239	—	1,576	—	—	—
IV.	0,0742	4866	0,2515	1,576	1,122	285	319,9

$$k (= 1,128) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 1,127.$$

**Der Temperaturcoefficient der alkoholischen Lösungen.**

Wenn auch die vorstehenden Untersuchungen bei wenig verschiedenen Temperaturen angestellt sind, musste doch noch, um eine sichere Vergleichung der gewonnenen Resultate zu ermöglichen, eine Bestimmung der Aenderung der Diffusionsfähigkeit mit der Aenderung der Temperatur vorgenommen werden. Die Experimentaluntersuchung P. de Heen's<sup>1)</sup> hatte für wässrige Lösungen gezeigt, dass diese Aenderung von der Natur des Salzes unabhängig sei. Es schien deshalb die Annahme gestattet, dass auch die alkoholischen Lösungen dieses Verhalten wenigsten angenähert zeigen würden, und die Bestimmung des Temperaturcoefficienten für ein Salz musste zur Interpolation in dem vorliegenden geringen Intervall, das von

1) de Heen, Jahresber. f. Chemie. p. 145. 1884.

der mittleren Temperatur von  $14^{\circ}$  sich noch nicht um  $2^{\circ}$  entfernt, genügen.

Die beiden ersten mit einer alkoholischen NaJ-Lösung von gleicher Concentration bei  $13,99$  und  $7,26^{\circ}$  angestellten Versuche mussten bereits angenähert den Temperaturcoefficienten ergeben. Aus

$k_{13,99} = 0,351$  und  $k_{7,26} = 0,304 = 0,351 (1 + \alpha [7,26 - 13,99])$  folgt

$$\alpha = 0,020.$$

Jedoch einerseits das geringe Intervall, andererseits die Beobachtungen von F. Voigtländer<sup>1)</sup>, die gezeigt hatten, dass der Temperaturcoefficient mit steigender Concentration wachse, machten es wünschenswerth, in einem grösseren und nach der anderen Seite von der Durchschnittstemperatur liegenden Intervall die Diffusionsfähigkeit eines Salzes zu beobachten.

Es folgen zunächst zwei in einem Thermostaten nach Ostwald vorgenommenen Parallelversuche mit LiCl, die allerdings, wie bereits oben hervorgehoben wurde, zeigten, dass für Untersuchungen von sehr stark verdünnten Lösungen die Anwendung eines Wasserbades nicht geeignet ist.

LiCl in Alkohol.

(Parallelversuche 54 und 55.)

54. Apparat A'	$v = 17,583$	$h = 0,6670$	$T = 29,98^{\circ}$
$S = 0,3811 \text{ g}$	$S' = 0,3815 \text{ g}$	$m = 0,510$	$v' = 0,198$
$s$	$d$	$s'$	$s''$
		$h^2/k t$	$t$
			$k$
I. 0,0249	- 3	0,0246	646
			0,2145
			3,002
II. 0,0323	- 5	0,0318	834
			0,4548
			3,017
III. 0,1151	- 10	0,1141	2994
			0,5739
			3,035
IV. 0,2088	+ 18	0,2106	5526
			0,3622
			3,035
			0,405
		$k = 0,419.$	

55. Apparat B.	$v = 21,489$	$h = 0,7125$	$T = 29,98^{\circ}$
$S = 0,4657 \text{ g}$	$S' = 0,4662 \text{ g}$	$m = 0,510$	$v' = 0,153$
I. 0,0427	- 3	0,0424	910 0,1720 2,997 0,979
II. 0,0476	- 3	0,0473	1016 0,3784 3,017 0,442
III. 0,1127	- 7	0,1120	2405 1,1989 3,035 0,139
IV. 0,2627	+ 13	0,2640	5669 0,3930 3,035 0,423
$k = 0,496.$			

1) F. Voigtländer, Zeitschr. f. phys. Chemie. 3. p. 334. 1889.

Da die  $h^2/kt$  ganz verschiedenen Theilen der Tabelle zu entnehmen waren, an denen die Aenderung des Arguments derselben sehr verschieden ist, war die sonst stets ausgeführte zweite Berechnung des mittleren  $k$  hier nicht statthaft.

Ein Vergleichen der Ergebnisse dieser Versuche mit denen des Versuches 10 mit einer Lösung von annähernd gleicher Concentration lehrt, dass das ungleich grössere Abweichen der  $k$  der einzelnen Schichten von dem Mittelwerth nicht durch den Diffusionsvorgang bedingt sein kann, sondern in erster Linie auf Strömungen infolge ungleicher Erwärmung der einzelnen Schichten zurückzuführen ist.

Die beiden Versuche zeigen zugleich, wie diese Strömungen die Diffusionsfähigkeit scheinbar erhöhen.

Es wurde deshalb ein zweiter Versuch wieder ohne den Thermostaten bei Zimmertemperatur in einem nach Norden hin und besonders geschützt gelegenen Zimmer des Laboratoriums angestellt.

Die Apparate waren mit einer sehr starken Hülle von Watte umgeben. Das in dieselbe eingeführte Thermometer änderte seine Temperatur sehr langsam und schwankte innerhalb  $3\frac{1}{2}$  Tagen nur innerhalb  $1,48^\circ$ .

#### LiCl in Alkohol.

(Parallelversuche 56 und 57.)

56. Apparat A'.  $v = 17,583$   $h = 0,6670$   $T = 20,27^\circ$   
 $S = 0,3209$  g  $S' = 0,3217$  g  $m = 0,430$   $v' = 0,118$

	$s$	$d$	$s'$	$s''$	$h^2/kt$	$t$	$k$	$p$	$kp$
I.	0,0073	- 1	0,0072	224	0,3546	3,637	0,345	86	29,67
II.	0,0830	- 3	0,0827	1019	0,3771	3,667	0,322	128	41,18
III.	0,1014	- 5	0,1009	3144	0,4319	3,694	0,279	52	14,50
IV.	0,1792	+ 9	0,1801	5613	0,3809	3,694	0,316	230	72,72

$$k (= 0,316) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,319.$$

57. Apparat B.  $v = 21,489$   $h = 0,7125$   $T = 20,27^\circ$   
 $S = 0,3923$  g  $S' = 0,3931$  g  $m = 0,430$   $v' = 0,187$

	$s$	$d$	$s'$	$s''$	$h^2/kt$	$t$	$k$	$p$	$kp$
I.	0,0078	- 2	0,0076	194	0,3771	3,641	0,370	58	21,44
II.	0,0848	- 5	0,0843	874	0,4369	3,665	0,317	118	37,41
III.	0,1214	- 8	0,1206	3074	0,4997	3,692	0,275	60	16,51
IV.	0,2283	+ 15	0,2298	5856	0,4367	3,692	0,315	214	67,38

$$k (= 0,319) = \frac{\sum kp}{\sum p} = 0,317.$$



Stellt man das arithmetische Mittel aus diesen beiden Versuchen 0,318 mit dem aus den beiden Parallelversuchen 11, 12 und 13, 14 für die Concentration 0,430 durch Interpolation = 0,264 für  $k$  gewonnenen zusammen

$$k_{20,27} = 0,318 = 0,264(1 + \alpha[20,27 - 13,10]),$$

so folgt für  $\alpha$  der, wie erwartet wurde, etwas grössere Werth 0,028. Der Mittelwerth aus 0,028 und dem vorher gefundenen 0,020,  $\alpha = 0,024$  dürfte zur Interpolation innerhalb der noch nicht 2° betragenden Abweichungen völlig genügen.

Als Temperaturcoefficient der wässerigen Lösungen ist der Mittelwerth aus P. de Heen's Resultaten,  $\alpha = 0,026$ , verwendet worden.

Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung sämtlicher Versuche der vorliegenden Arbeit.

Links zunächst die wässerigen Lösungen, und zwar in der ersten Columnne die Substanz, in der zweiten die Nummer des Versuches in der vorstehenden Aufführung, in der dritten unter  $m'$  die Concentration; in der vierten unter  $T'$  die Temperatur des Versuches; in der fünften unter  $k_T'$  das unter Zugrundelegung der verschiedenen Gewichte berechnete mittlere  $k$  für die Temperatur  $T'$ ; in der sechsten unter  $k_{14}'$  das auf 14° umgerechnete  $k$ ; in der siebenten der bereits in der Einleitung erwähnte theoretische Endwerth nach Nernst.

Rechts geben in derselben Reihenfolge die nächsten sechs Columnen unter Nr.,  $m$ ,  $T$ ,  $k$ ,  $k_{14}$  dieselben Grössen für die alkoholischen Lösungen. Für Parallelversuche ist in der nächsten Columnne noch besonders das arithmetische Mittel unter  $\bar{k}_{14}$  gebildet. Die folgende Columnne giebt für die untersuchte Concentration der alkoholischen Lösung das durch Interpolation gewonnene  $k'$  einer gleich concentrirten wässerigen Lösung. In der nächsten Columnne ist der Quotient dieser beiden Grössen  $k'/k$  gebildet.

Mit Rücksicht auf den in der Einleitung bereits als wahrscheinlich hervorgehobenen Zusammenhang der Diffusionsfähigkeit in wässerigen und alkoholischen Lösungen mit der molecularen Endleitfähigkeit dieser beiden Lösungen sind in den beiden mit  $\lambda_{14}^{\infty}$ , und  $\lambda_{14}^{\infty}$  bezeichneten Columnen diese beiden Grössen für die Lösungen der einzelnen Salze nach F. Kohl-

$\odot$	Nr.	$m'$	$T$	$k_T'$	$k_{14}'$	$\frac{\infty}{k_{14}'} \cdot \frac{\lambda_{14}}{\lambda_{14}'}$	$10^8 \lambda_{14}'$	Nr.	$m$	$T$	$k_T$	$k_{14}$	$\bar{k}_{14}$	$k_{14}'$	$\frac{k_{14}'}{k_{14}}$	$10^8 \lambda_{14}''$	$\frac{\infty}{\lambda_{14}''} \cdot \frac{\lambda_{14}}{\lambda_{14}'}$		
NaJ	6	0,241	12,73	0,931	0,965	1,00	(789) [918]	1	0,222	13,99	0,351	0,351	0,352	0,970	2,76	(351)	((2,19)) [2,62]		
	7	0,241	12,73	0,936				2	0,222	7,26	0,304	0,353							
	8	0,086	13,65	0,992	1,004			3	0,172	12,99	0,351	0,360	0,360	0,982	2,73				
	9	0,086	13,65	0,997				4	0,107	13,52	0,358	0,362	0,362	0,999	2,76				
								5	0,087	13,72	0,377	0,380	0,380	1,004	2,64				
											0,361 im Mittel			2,72					
LiCl	17	0,551	12,60	0,788	0,799	0,82	875 [820]	10	0,567	13,94	0,256	0,256	0,256	0,793	3,10	(285)	(3,07)		
	18	0,551	8,89	0,699				11	0,507	13,10	0,262	0,268							
	19	0,277	14,46	0,912	0,901			12	0,507	13,10	0,262	0,268	0,268	0,815	3,04				
	20	0,231	13,24	0,982				13	0,327	12,50	0,268	0,278							
								14	0,327	12,50	0,273	0,283		0,281	0,882	3,14			
													0,271		3,09				
										15	0,160	13,76	0,358	0,360	0,360				
								16	0,158	13,35	0,367	0,373	0,373						
KAc	26	0,201	14,31	0,877	0,870	0,855	853 [822]	21	0,260	13,84	0,326	0,327	0,327	0,799	2,44	(292)	(2,92)		
	27	0,110	12,60	0,946	0,980			22	0,188	12,70	0,333	0,343							
								23	0,187	14,00	0,339	0,339	0,341	0,886	2,60				
								24	0,167	14,35	0,371	0,368		0,368	0,939	2,55			
								25	0,135	14,00	0,380	0,380	0,380	0,950	2,50				
											0,351			2,52					

[illegible]

rausch (Wied. Ann. 26) und B. Völlmer gegeben. In der letzten Columne endlich ist der Quotient aus diesen beiden Columnen:  $\lambda_{14}^{\infty}/\lambda_{14}^{\infty}$  gegeben. — NaJ und NaAc sind von Kohlrausch nicht bis zu den äussersten Verdünnungen untersucht worden. Für die beiden Salze musste deshalb auf die im 6. Bande der Annalen durch Extrapolation gefundenen Resultate zurückgegangen werden. Diese, sowie die von Völlmer auf dieselbe Weise gefundenen Werthe sind durch ( ) kenntlich gemacht. Andererseits können aus Kohlrausch's für die Concentration 0,1 gefundenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen nach Nernst<sup>1)</sup> die thatsächlich geltenden durch Multiplication mit dem reciproken Activitätscoefficienten der Concentration 0,1 berechnet werden. Dieselben

sind für K	Na	Li	Ag	Cl	J	NO <sub>3</sub>	Ac
(u, v). 10 <sup>7</sup> = 60,3	37,1	27,8	48,7	62,6	63,8	55,7	30,2

Aus denselben folgt  $u + v = \lambda_{18}^{\infty}$  für

NaJ	LiCl	KAc	NaAc	KJ	AgNO <sub>3</sub>
$\lambda_{18}^{\infty} \cdot 10^8 = 1009$	904	905	673	1241	1044

und daraus mit Hülfe der Temperaturcoefficienten (l. c. p. 223)

$\lambda_{14}^{\infty} \cdot 10^8 = 918$	820	822	612	1132	952
--	-----	-----	-----	------	-----

Diese Werthe sind ebenfalls in die folgende Tabelle eingetragen und durch [ ] gekennzeichnet.

Da die so berechneten  $\lambda$  von den für die äussersten Verdünnungen beobachten erheblich weniger abweichen als von den im 6. Bande der Annalen durch Extrapolation gewonnenen, so dürfte es gerechtfertigt erscheinen, für NaJ und NaAc die [ $\lambda$ ] statt der ( $\lambda$ ) für die folgenden Schlussfolgerungen heranzuziehen.

#### Die Ergebnisse.

Bereits aus der vorhergehenden Aufführung der einzelnen Versuche geht zweierlei hervor:

1. Die Grösse der Diffusionsfähigkeit wächst in dem betrachteten Concentrationsintervall mit abnehmender Anfangsconcentration und zwar anfangs gering, in höherem Maasse von den mittleren zu den grössten der untersuchten Verdünnungen.

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie. 2. p 626. 1888.

2. Die aus den einzelnen Schichten für sich ermittelten  $k$  weichen bei den grösseren Concentrationen wenig von dem Mittelwerth aus denselben ab, und zwar liefert die oberste Schicht in den meisten Fällen einen grösseren Werth, als der Mittelwerth aus den vier Schichten beträgt. Bei den geringeren Concentrationen ist das Abweichen der  $k$  von einander viel bedeutender und ausserdem, wie z. B. bei den Parallelversuchen 15 und 16, ganz regellos. Bei dem ersteren derselben ist das  $k$  der zweiten Schicht 21 Proc. kleiner als das der ersten, bei dem zweiten Versuche dagegen 27 Proc. grösser.

Die letztere Erscheinung ist offenbar Störungen zuzuschreiben, wie Erschütterungen des Apparates beim Ansetzen und Beendigen des Versuches, Temperaturschwankungen. Wenn dieselben auch bei keinem Versuche völlig fehlen werden, so werden dieselben aber wahrscheinlich bei dem 15. und 16. den grössten Werth erreicht haben, da bei diesen Versuchen die Unterschiede des specifischen Gewichtes in den einzelnen Schichten am geringsten waren und so Convectionsströme am schwersten zu vermeiden sein mussten. Bei diesen Versuchen betragen nämlich die Anfangsconcentration zwar immer noch 0,158 Grammmoleküle, während beim  $\text{AgNO}_3$  die äussersten Verdünnungen nur 0,051 Grammmoleküle pro Liter besaßen; allein für die Leichtigkeit, mit der Strömungen in dem Diffusionscylinder auftreten, muss in erster Linie der aus den Gewichten der Bestandtheile berechnete Procentgehalt der Lösung in Betracht kommen. In Bezug auf diesen erscheint die Lösung zu den Versuchen 15 und 16 wegen des geringen Moleculargewichtes des  $\text{LiCl}$  mit dem geringsten Werthe (= 0,67 Proc.).

Bei den späteren Versuchen wurde deshalb im allgemeinen als Grenze einprocentige Concentration zu Grunde gelegt, und dieselbe am meisten nur beim  $\text{NaAc}$  wegen der geringen Löslichkeit desselben in Alkohol mit 0,82 Proc. überschritten.

Die erwähnten Convectionsströme müssen, da auch sie einen Ausgleich der Concentrationsunterschiede hervorrufen, die Diffusionsfähigkeit einer Lösung scheinbar erhöhen. Man könnte deshalb sich versucht fühlen, das Anwachsen von  $k$  mit Abnahme der Anfangsconcentration allein diesen ausserhalb des Diffusionsvorganges liegenden Störungen zuzuschreiben.

Diese Annahme wird allerdings dadurch etwas unwahrscheinlich, dass mit zunehmender Verdünnung fast durchgängig ein gleichmässiges Anwachsen der Diffusionsfähigkeit beobachtet wurde. Jedoch ist in Erwägung zu ziehen, dass die Versuche mit denselben Vorsichtsmaassregeln unter annähernd gleich geringen Temperaturschwankungen angestellt wurden, und ferner, dass die untersuchten Concentrationen sich gewöhnlich beträchtlich unterschieden. Annähernd gleiche Concentrationen, wie z. B. in den Versuchen 22 und 23, 32 und 33, zeigen auch ein Abweichen der Resultate von einander nach der entgegengesetzten Seite.

Auch der Umstand, dass die oberste Schicht fast stets ein grösseres als das mittlere  $k$  liefert, also mehr Salz enthält, als die Tabelle angiebt, würde auf diese Weise erklärt, da ja für die obersten Schichten mit äusserst geringen Concentrationen die Wahrscheinlichkeit für Convectionsströme am grössten ist.

Dass diese scheinbare Erhöhung der Diffusionsfähigkeit durch Strömungen stets vorhanden ist und für die grösseren Verdünnungen einen erheblichen Werth annimmt, dürfte somit nicht zweifelhaft sein. Hieraus folgt, dass auf dem Wege der bisherigen Beobachtungsmethoden eine Annäherung an den für unendliche Verdünnungen gültigen Grenzwert in ähnlicher Weise nicht zu erzielen ist, wie dies Kohlrausch bei seinen Untersuchungen der electrischen Leitfähigkeit möglich war. Die ermittelten  $k$  müssen bei den grösseren Verdünnungen in immer mehr erhöhtem Maasse zu gross ausfallen. Aus diesem Grunde sind die Versuche 15 und 16 von den weiteren theoretischen Erörterungen ausgeschlossen.

Eine zweite Ursache dieses Anwachsens der Diffusionsfähigkeit könnte in dem veränderten Dissociationsgrade der gelösten Substanz gesehen werden. Dass mit wachsender Verdünnung ein fortschreitender Zerfall der gelösten Molecüle in ihre Ionen stattfindet, ist bereits eine Folgerung aus den Erscheinungen der Electrolyse. Andererseits enthält nach Nernst<sup>1)</sup> der allgemeine Ausdruck für  $k$  im Zähler den osmotischen Druck, im Nenner die Reibung der gelösten Substanz am

1) Nernst, l. c. p. 615.

Lösungsmittel. Da jener mit wachsender Dissociation gleichfalls wächst, so würde unter der Annahme, dass trotz des Zerfalles der Molecüle in ihre Ionen die Reibung, die sich ihrem Wandern entgegensetzt, merklich ungeändert bleibt oder doch nicht in demselben Maasse wächst, folgen, dass  $k$  mit abnehmender Concentration zunehme, bis der Zerfall sämtlicher Molecüle eingetreten sei. Das Fick'sche Gesetz wäre bei Electrolyten auch für grössere Verdünnungen nur angenähert gültig; die Berechnungen Stefan's böten nur ein Näherungsverfahren zur Ermittlung des Vorganges bei der Diffusion.

Diese Folgerungen hat bereits O. Wiedeburg gezogen und deshalb statt der Diffusionsconstante  $k$  seinen Untersuchungen eine Diffusionsfunction  $K(1 + \alpha u)$  zu Grunde gelegt, in der  $K$  und  $\alpha$  zwei Stoffconstanten bedeuten und  $u$  die Concentration an der betrachteten Stelle.

Bei den Concentrationen von mehreren Procent, die gewöhnlich zur Untersuchung gekommen sind, scheint in der That die Aenderung der Diffusionsfähigkeit selbst in erster Linie der Grund für die Aenderung des Diffusionscoefficienten zu sein. Auch die nach einer ganz anderen Methode unternommene Untersuchung einer 21,4 und 31,8 proc. wässerigen  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung von H. F. Weber<sup>1)</sup>, der die durch die Concentrationsunterschiede hervorgerufenen electromotorischen Kräfte als Maass jener verwerthete, lassen dies kaum zweifelhaft.

Für die vorliegenden Versuche aber mit erheblich geringeren Concentrationen scheint die Erhöhung der Diffusionsfähigkeit infolge von Convectionsströmen aus den bereits angegebenen Gründen einen erheblichen Werth zu besitzen und bei den Versuchen mit den geringsten Concentrationen deshalb sogar in erster Linie auf Rechnung dieser Strömungen zu setzen zu sein, da diese Versuche in ihren Ergebnissen eine viel grössere Abweichung von der in Stefan's Tabelle geforderten Vertheilung des Salzgehaltes am Schlusse des Diffusionsvorganges zeigen, als die mit den grösseren Concentrationen angestellten. Gerade bei jenen verläuft aber die Aenderung der Concentration in engeren Grenzen als bei denjenigen mit den grösseren Anfangsconcentrationen und somit

1) H. F. Weber, Wied. Ann. 7. p. 469. 1879.



sollte man erwarten, dass bei jenen eine geringere Abweichung von Stefan's Zahlen auftreten sollte, falls nämlich allein die Aenderung des Dissociationsgrades wirksam wäre. Die vorliegenden Beobachtungen zeigen jedoch durchaus das Gegentheil.

Eine Entscheidung darüber, ob die Aenderung der Diffusionsfähigkeit einer Lösung mit ihrer Concentration auf die Aenderung des Dissociationsgrades der gelösten Substanz zurückzuführen ist, könnte in erster Linie durch eine eingehende Untersuchung der Erscheinungen bei Nichtelectrolyten in denselben Concentrationen wie bei den behandelten Substanzen und eine Vergleichung beider Versuchsreihen erbracht werden. Dieselbe würde event. die Grösse dieser beiden Ursachen für sich zu ermitteln gestatten, indem für Nichtelectrolyte bei grösseren Verdünnungen nur Convectionsströme die Aenderung hervorrufen könnten.

Für die vorliegende Arbeit möge nur noch darauf hingewiesen werden, dass sehr wahrscheinlich bei fortschreitender Verdünnung mit dem Zerfallen der Moleküle und der damit verbundenen Vergrösserung der Oberfläche derselben die Reibung, die sie bei ihrer fortschreitenden Bewegung erfahren, wachsen wird, sodass trotz des Anwachsens des osmotischen Druckes  $k$  annähernd constant bleiben könnte und das Fick'sche Gesetz sehr angenähert gültig wäre.

Aus dem Vorhergehenden bereits wird wahrscheinlich, dass, wenn auch für die concentrirteren der untersuchten Lösungen das ermittelte  $k$  etwas kleiner sein mag, als das für unendliche Verdünnungen gültige, doch dasjenige der verdünnteren derselben den für unendliche Verdünnungen gültigen Grenzwert überschritten habe. Für diese Annahme spricht auch ein Vergleichen der für die wässerigen Lösungen ermittelten  $k$  mit den aus Nernst's Formel berechneten Grenzwerten dieser Grössen für unendliche Verdünnungen. Nimmt man an, dass für Concentrationen innerhalb der untersuchten Grenzen die zugehörigen  $k$  sich durch lineare Interpolation aus den durch Beobachtung gefundenen  $k$  ermitteln lassen, so würde für NaJ Nernst's  $k^\infty = 1,00$  für die Concentration  $m = 0,11$  gelten; für LiCl  $k^\infty = 0,82$  für  $m = 0,49$ ; für AgNO<sub>3</sub>  $k^\infty = 1,12$  für  $m = 0,08$ . KAc und NaAc haben bereits für die untersuchten Concentrationen Nernst's  $k^\infty$  überschritten. Bei KJ dagegen ist für die Concentration  $0,089$   $k^\infty = 1,33$  noch nicht erreicht.

Bemerkenswerth erscheint noch, dass die drei soeben für NaJ, LiCl und AgNO<sub>3</sub> hervorgehobenen Concentrationen die wenig von einander verschiedenen Procentgehalte 1,66, 2,10 und 1,43 Procent besitzen. Da die untersuchten alkoholischen Lösungen mit ihren Concentrationen um diese beachtenswerthe Grösse sich bewegen, dürften die in der Tabelle gebildeten arithmetischen Mittel aus den  $k$  der einzelnen Versuche angenähert den für unendliche Verdünnungen gültigen Werth darstellen.

Geben auch die vorliegenden Untersuchungen für die vorergehenden Erörterungen nur eine sehr unsichere Begründung, und sind die gezogenen Schlüsse nur wahrscheinliche Vermuthungen, so bieten dieselben andererseits ein ausreichendes Mittel, um die Diffusionsfähigkeit alkoholischer und wässeriger Lösungen miteinander zu vergleichen, da bei der Gegenüberstellung gleicher Concentrationen und gleicher Temperaturen die Störungen annähernd die gleichen sein werden.

Die aus den entsprechenden  $k$  in der Tabelle gebildeten Quotienten zeigen in der That trotz der Veränderlichkeit der  $k$  selbst keine in die Augen fallende Aenderung des Werthes  $k'/k$  nach der einen oder anderen Seite. Das Schwanken dieses Quotienten für dasselbe Salz ist regellos innerhalb enger Grenzen und scheint durch Versuchsfehler hervorgerufen zu sein. Leider stehen bei der Begründung dieser Bemerkung nur die mit den ersten drei Salzen angestellten Versuche zur Verfügung, da die anderen Salze eine zu geringe Löslichkeit besaßen.

Wegen dieser anscheinenden Constanz des Quotienten  $k'/k$  dürfte das aus den einzelnen Werthen desselben gebildete arithmetische Mittel zugleich die für unendliche Verdünnungen gültige Grösse dieses Verhältnisses geben. Deshalb scheint es gerechtfertigt, dasselbe mit dem Verhältniss der molecularen electrischen Endleitfähigkeiten beider Lösungen zu vergleichen.

Der folgende Auszug aus der Tabelle zeigt nun für die beiden Quotienten eine überraschende Uebereinstimmung. Für

NaJ	ist $k'/k = 2,72$ und $\lambda^{\infty'}/\lambda^{\infty} = 2,62$
LiCl	„ $k'/k = 3,09$ „ $\lambda^{\infty'}/\lambda^{\infty} = 3,07$
KAc	„ $k'/k = 2,52$ „ $\lambda^{\infty'}/\lambda^{\infty} = 2,92$
NaAc	„ $k'/k = 2,31$ „ $\lambda^{\infty'}/\lambda^{\infty} = 2,50$
KJ	„ $k'/k = 3,08$ „ $\lambda^{\infty'}/\lambda^{\infty} = 2,60$
AgNO <sub>3</sub>	„ $k'/k = 3,12$ „ $\lambda^{\infty'}/\lambda^{\infty} = 3,00$

Es ist so als Ergebniss hervorzuheben, dass die Diffusionsfähigkeiten einer Reihe von Salzen in den beiden Lösungsmitteln Wasser und absolutem Alkohol nahezu in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie die molecularen electrischen Endleitfähigkeiten der Lösungen dieser Salze in denselben Lösungsmitteln. Die Ausdehnung dieses Satzes auf sämtliche Electrolyte und sämtliche indifferenten Lösungsmittel ist sehr wahrscheinlich.

Da nach Nernst die Diffusionsfähigkeit durch

$$h = \frac{u \cdot v}{u + v} \cdot 0,04768 \cdot 10^7$$

gegeben wird, würde aus dieser Formel und der Beobachtung, dass das Verhältniss der  $h$  für die untersuchten wässerigen und alkoholischen Lösungen stets in der Nähe desselben Zahlenwerthes 3 liegt, folgen, dass die Fortbewegungsgeschwindigkeit der Ionen im Wasser etwa dreimal grösser als im Alkohol ist; und zugleich, dass diese beiden Lösungsmittel die Beweglichkeit des Anion und Kation in demselben Verhältniss beeinflussen, d. h. dass die Ueberführungszahlen für beide Lösungsmittel annähernd dieselben sind.

Zu demselben Ergebniss führt die von Völlmer gemachte Beobachtung, dass der Quotient der molecularen electrischen Endleitfähigkeiten desselben Salzes in Wasser und Alkohol stets in der Nähe dieses Zahlenwerthes 3 liegt, wenn man Ostwald in der Deutung folgt, die er in dem Referat<sup>1)</sup> über jene Arbeit den Ergebnissen derselben ertheilt. Darnach würden die durch Extrapolation für unendliche Verdünnungen gewonnenen  $\lambda^\infty$  auch für alkoholische Lösungen den Zustand derselben charakterisiren, in dem sämtliche Molecüle der gelösten Substanz dissociirt sind. Dann würden wie bei den wässerigen Lösungen die Endleitfähigkeiten die ganze Summe der Geschwindigkeiten der Ionen geben:  $\lambda = u + v$ , und da bei den verschiedenen Combinationen derselben Ionen immer angenähert dasselbe Verhältniss der Endleitfähigkeiten auftritt, so würde auch hieraus folgen, dass die Geschwindigkeit der Ionen im Alkohol etwa dreimal geringer als im Wasser ist.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie. 10. p. 668. 1892.

Von den in Bezug auf ihre Diffusionsfähigkeit untersuchten Electrolyten enthalten vier, nämlich NaJ, NaAc, KJ und KAc, nur dieselben vier Ionen. Durch Gleichsetzung der für diese Salze beobachteten  $k$  mit Nernst's Formel erhält man vier Gleichungen mit vier Unbekannten. Da dieselben aber von einander abhängig sind, nämlich:

$$\frac{1}{k_{\text{NaJ}}} + \frac{1}{k_{\text{KAc}}} = \frac{1}{k_{\text{NaAc}}} + \frac{1}{k_{\text{KJ}}}$$

ist, gestatten dieselben die Geschwindigkeiten der Ionen selbst nicht zu berechnen. Wohl aber bietet dies von der Theorie geforderte Abhängigkeitsverhältniss dieser vier  $k$  von einander ein Mittel, die Berechtigung der in der Theorie enthaltenen Annahmen zu prüfen. Es liefert nun

$$\frac{1}{k_{\text{NaJ}}} = \frac{1}{0,361} = 0,277$$

und

$$\frac{1}{k_{\text{KAc}}} = \frac{1}{0,351} = 0,285$$

die Summe 0,562, andererseits

$$\frac{1}{k_{\text{NaAc}}} = \frac{1}{0,326} = 0,307$$

und

$$\frac{1}{k_{\text{KJ}}} = \frac{1}{0,413} = 0,242$$

die Summe 0,549, welche nur um 2,3 Proc. kleiner als die frühere ist; eine Uebereinstimmung, die immerhin in den Grenzen der Versuchsfehler liegen könnte.

Indem so die vorliegende Untersuchung eine Reihe von Ergebnissen geliefert hat, die aus der Theorie und Erfahrung in gleicher Weise folgen, ist dieselbe ein neuer Beweis für die Zweckmässigkeit der in der Einleitung in Kürze dargelegten Hypothesen von Hittorf, Kohlrausch, Arrhenius, Ostwald, van t'Hoff und Nernst über die Constitution der Lösungen und die Kinetik der Electrolyse und Diffusion.

Es erübrigt nun noch, die bereits in der Einleitung erwähnten Ergebnisse der Untersuchungen von Lenz und Arrhenius mit denen der vorliegenden Arbeit zu vergleichen.

Beide hatten die Diffusionsfähigkeit von wässrigen Lösungen mit derjenigen von Lösungen, in denen das Lösungsmittel ein Gemisch von Alkohol und Wasser war, verglichen und als Ergebniss gehabt, dass die Diffusionsfähigkeiten von Lösungen derselben Substanz von gleicher Concentration in demselben Verhältniss stehen, wie die Leitfähigkeiten eben dieser Lösungen, während oben gerade die Endleitfähigkeiten zum Vergleich herangezogen werden mussten.

Die folgende Tabelle giebt nebeneinander in den Columnen  $\lambda'_{18}$  und  $\lambda_{18}$  die Leitfähigkeiten der vier sowohl von Kohlrausch als auch von Völlmer bis zu sehr hohen Verdünnungen untersuchten Salze. Unter  $m$  ist die Concentration der Lösung in Grammmoleculen gegeben. Die Werthe  $\lambda_{18}$  sind durch Interpolation aus den  $\lambda$  berechnet, die Völlmer bei den von ihm untersuchten Verdünnungen gewonnen hatte:

$m$	KJ		KAc		AgNO <sub>3</sub>		LiCl	
	$10^3 \cdot \lambda_{18}$	$\lambda_{18}$	$\lambda'_{18}$	$\lambda_{18}$	$\lambda'_{18}$	$\lambda_{18}$	$\lambda'_{18}$	$\lambda_{18}$
0,1	1069	198	784	73	886	130	775	117
0,01	1161	250	879	162	1017	184	875	203
0,001	1203	351	919	259	1068	266	921	277
0,0001	1216	453	934	299	1078	340	943	301
$\frac{1}{\infty}$	1220	461	940	313	1090	356	960	309

Bei den vorliegenden Untersuchungen der Diffusion sind die Lösungen grösstentheils bei Concentrationen von 0,5 bis 0,1 Grammmoleculen zur Beobachtung gelangt. Die Leitfähigkeiten dieser Lösungen stehen, wie die vorstehende Tabelle zeigt, in einem Verhältniss, das ungefähr zwischen 7 und 10 liegt. Auch wenn man Lösungen zum Vergleich heranzieht von der mittleren Concentration, die am Schlusse des Diffusionsvorganges nach dem vollständigen Ausgleich der Konzentrationsunterschiede auftritt, so würde der Quotient  $\lambda'/\lambda$  noch immer grösser als 5 sein selbst für diejenigen der vorliegenden Versuche, die die grösste Verdünnung besitzen.

Im Gegensatz hierzu hatten Lenz und Arrhenius, trotzdem beide für die Leitfähigkeit stets die Concentration der Lösung heranzogen, die sie am Beginn des Diffusionsversuches mit dem reinen Lösungsmittel in Berührung brachten, bereits

jenes einfache Verhältniss beider Erscheinungen beobachtet. Lenz allerdings hatte bereits gefunden, dass bei grösseren Zusätzen von Alkohol bei einigen Salzen die Leitfähigkeit in höherem Grade vermindert werde, als die entsprechende Diffusionsfähigkeit, und Arrhenius hatte infolge dieser Ergebnisse seinen diffundirenden Flüssigkeiten an Alkohol höchstens  $26\frac{1}{2}$  Proc. zugesetzt. Diese Vorsichtsmaassregeln führen bereits zur Erklärung der von dem Resultate der vorliegenden Arbeit scheinbar abweichenden Beobachtungen. Durch jene geringen Zusätze von Alkohol konnte der Dissociationsgrad der gelösten Substanz nur wenig geändert werden, sodass die Lösungen in Bezug auf diesen als wässrige anzusehen sind. Andererseits lehrt die vorstehende Tabelle, dass bei letzteren selbst für Concentrationen von 0,1 Grammmoleculen der Grad der Dissociation sich nur wenig von dem der unendlich verdünnten Lösungen unterscheidet. Deshalb musste bei der Versuchsanordnung von Lenz und Arrhenius bereits die Vergleichung der Leitfähigkeit der Lösung, welche unmittelbar zu den Diffusionsversuchen verwendet worden war, mit der Diffusionsfähigkeit ebenderselben angenähert jenen einfachen Zusammenhang ergeben. Die vorliegende Untersuchung dagegen zeigt, dass selbst dann, wenn man möglichst wasserfreien Alkohol verwendet, jenes einfache Gesetz auftritt, wenn man nur die Endleitfähigkeiten zum Vergleiche heranzieht.

Halle a. S., Phys. Inst. der Univ., November 1893.

---

Die p. 322 von mir skizzirten Untersuchungen habe ich bereits begonnen.

Zürich, Phys. Inst. d. Eidgen. Polytechn., Mai 1894.

---

6. *Die electrische Leitfähigkeit von einigen Salzen  
in Aethyl- und Methylalkohol<sup>1)</sup>;*  
von B. Völlmer.

Lösungsmittel.

Die Reinheit des Lösungsmittels ist bei den electrolytischen Untersuchungen, falls starke Verdünnungen in Betracht kommen, eine unerlässliche Bedingung. Es ist daher auf die Beseitigung von Unreinigkeiten, die die Sicherheit der Schlussfolgerungen in Frage stellen würden, die grösste Sorgfalt verwendet worden.

Bei dem *Aethylalkohol* liegt die Hauptschwierigkeit in der Entfernung des Wassers. E. Pfeiffer<sup>2)</sup> lässt den Alkohol in einem Glaskolben über gebranntem Kalk einige Tage stehen, kocht ihn dann mit Rückflusskühler mehrere Stunden, um schliesslich eine langsame und regelmässige Destillation einzuleiten. Das erhaltene Destillat wird auf dieselbe Weise noch mehrere Male behandelt. Im ganzen habe ich dasselbe Verfahren angewendet, jedoch von dem Kochen mit dem Rückflusskühler und von der mehrmaligen Destillation abgesehen. Es zeigte sich bald, dass ein längeres Stehen über Kalk — wenigstens 8 Tage — auf einfachere Weise ein ebenso sicheres Resultat ergiebt. Es ist nur die Vorsicht zu beachten, dass gut gebrannter Kalk frisch verwendet wird, und dass von dem Destillat der zuerst übergehende Theil — ungefähr  $\frac{1}{4}$  des Ganzen — nicht benutzt wird. Hat der Kalk sich einmal als brauchbar erwiesen, so kann er zu weiteren Versuchen wieder verwendet werden. Bezüglich des Kühlers sei bemerkt, dass ein Glaskühler an den übergehenden Alkohol noch Substanz abgab, und dass diese Verunreinigung erst nach ziemlich häufigem Gebrauch unmerklich wurde. Dagegen bewährte sich ein Zinnkühler, den ich zur Herstellung von reinem Wasser angefertigt hatte, sehr gut.

1) Der experimentelle Theil der Arbeit, welcher sich auf den Aethylalkohol bezieht, ist zum grössten Theil der Inauguraldissertation des Verfassers (Halle 1892) entnommen.

2) E. Pfeiffer, Wied. Ann. 26. p. 32. 1885.



Das specifische Gewicht des zur Benutzung kommenden Destillates ist gleich 0,7891 bei 18° C. bestimmt worden, welcher Werth nach den Tafeln von Mendeleeff 100 proc. Alkohol entspricht. Eine noch sichere Gewähr für die Wasserfreiheit des erhaltenen Destillates scheint mir durch die electrische Leitfähigkeit gegeben.

F. Kohlrausch<sup>1)</sup> bestimmte die Leitfähigkeit des käuflichen absoluten Alkohols, auf Quecksilber bezogen,  $\lambda = 1,8 \cdot 10^{-10}$  bis  $2,0 \cdot 10^{-10}$ . Er entzog dem Alkohol möglichst das Wasser und erhielt Werthe, die zwischen  $0,2 \cdot 10^{-10}$  und  $0,3 \cdot 10^{-10}$  lagen. Pfeiffer's bester Alkohol zeigte eine Leitfähigkeit von  $k = 0,126 \cdot 10^{-10}$  bei 18° C.; dabei ist anzunehmen, dass derselbe mit Luft gesättigt ist, welche die Leitfähigkeit herabsetzt. Der mir käuflich zugängliche absolute Alkohol besass eine Leitfähigkeit von  $1,2 \cdot 10^{-10}$  bei 18° C. Nach Behandlung mit Kalk zeigte der erste Theil eine Leitfähigkeit von  $0,3 \cdot 10^{-10}$ , der zur Verwendung kommende Haupttheil jedoch eine weit geringere, deren Werth im Mittel  $0,11 \cdot 10^{-10}$  betrug; der niedrigste Werth war  $0,083 \cdot 10^{-10}$ , wobei eine Sättigung mit Luft anzunehmen ist. Ein Destillat, welches zu den folgenden Lösungen nicht benutzt wurde, sondern bei einer anderen Veranlassung aus einer Flasche gewonnen wurde, in welcher der Alkohol mehr als  $\frac{1}{4}$  Jahr über Kalk gestanden hatte, wies die sehr geringe Leitfähigkeit von  $\lambda = 0,062 \cdot 10^{-10}$  auf.

Die Reinigung des *Methylalkohols* bot etwas grössere Schwierigkeiten als die des *Aethylalkohols*. Der mir von Kahlbaum in Berlin gelieferte absolute, acetonfreie Alkohol zeigte die ziemlich hohe Leitfähigkeit  $\lambda = 10 \cdot 10^{-10}$ . Eine einfache Behandlung mit frisch gebranntem Kalk verminderte dieselbe nur um ein Geringes. Erst als ich zweimal destillirte, einmal nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure, ein zweites Mal von Kalk, gelang es mir, die Leitfähigkeit auf einen brauchbaren Werth herabzusetzen. Bei der ersten Destillation ist Vorsicht geboten, da selbst nach Einwerfen von Granaten und Platindraht ein Ueberhitzen und ein infolgedessen eintretendes Stossen schwer zu vermeiden ist. Auch die Behandlung mit Kalk leidet an dem Uebelstande, dass der Methyl-

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 8. p. 12. 1876.

alkohol zum Theil von dem Kalk aufgenommen und festgehalten wird, sodass bei längerem Stehenbleiben ein erheblicher Verlust an Flüssigkeit eintritt. Auch besteht in diesem Falle die Gefahr, dass die Flasche von dem aufquellenden Kalk zersprengt wird. R. J. Holland<sup>1)</sup> hat ein einfacheres Verfahren angewendet, indem er den Methylalkohol mit reinem wasserfreien Kupfersulfat durchschüttelte und dann von demselben abdestillirte. Der so gereinigte Methylalkohol zeigte im Mittel eine Leitfähigkeit von  $1,55 \cdot 10^{-10}$ ; als niedrigsten Werth gibt er  $0,93 \cdot 10^{-10}$  an. Der zu den im Folgenden untersuchten Lösungen von mir benutzte Alkohol hat im Mittel eine Leitfähigkeit von  $1,2 \cdot 10^{-10}$ ; der kleinste Werth ist  $\lambda = 0,88 \cdot 10^{-10}$ .

Während es also bei dem Aethylalkohol gelang, die Leitfähigkeit weit unter die Grenze herabzusetzen, welche für Wasser von F. Kohlrausch durch Destilliren im Vacuum erhalten wurde, ist dieser Werth bei dem Methylalkohol keineswegs erreicht worden.

#### Aufbewahrungsgefäß.

Die Kochflasche, in welcher die brauchbaren Destillate aufgefangen wurden, hatte die Aufgabe, den Alkohol vor der Berührung mit der atmosphärischen Feuchtigkeit zu schützen, auch dann, wenn derselbe den Gefäßen, in welchen er zur Verwendung kommen sollte, zugeführt wurde. Sie war durch einen Kork mit doppelter Durchbohrung nach Art der Spritzflaschen geschlossen. An das kürzere Glasrohr schlossen sich zwei Trockenrohre an, das zunächstliegende mit Chlorcalcium, das zweite mit Phosphorsäure gefüllt. Durch diese wurde mit einem Gebläse Luft hindurchgetrieben, welche so getrocknet auf den Alkohol auftrat und durch ihren Druck denselben zum Ausfluss durch das längere Rohr veranlasste. Das letztere war mit einer doppelten Kniebiegung versehen, welche den Zweck hatte, beim Zurücktreten des Alkohols in ihrer Senkung einen Theil desselben zurückzuhalten, durch welchen die nachfolgende Luft hindurchgehen musste. Falls kein Alkohol der Flasche entnommen wurde, war das Ausflussende des längeren Rohres durch eine Glaskappe, die auf einen festsitzenden Kork

---

1) R. J. Holland, Wied. Ann. 50. p. 263. 1893.

aufgeschoben wurde, verschlossen. Dass die Trockenrohre so geordnet waren, dass die Luft erst auf die Phosphorsäure trat und dann das Chlorcalcium passirte, hatte seinen Grund darin, dass bei umgekehrter Folge die Phosphorsäure in unmittelbarer Berührung mit den Alkoholdämpfen bei längerem Stehen die Leitfähigkeit des Alkohols beträchtlich beeinflusste.

Im Laufe der Voruntersuchungen, die über ein halbes Jahr in Anspruch nahmen, löste der Aethylalkohol noch Glassubstanz auf; die Leitfähigkeit der einzelnen Destillate nahm, wenn auch um ein Geringes, zu. Später blieb dieselbe nicht nur constant, sondern wurde sogar etwas kleiner. Dieser Umstand erklärt sich durch die Absorption von Luft, wie durch die Untersuchungen von E. Pfeiffer<sup>1)</sup> bestätigt wird.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigte der Methylalkohol, dessen Destillate in derselben Flasche aufbewahrt wurden.

#### Widerstandsgefässe.

Die Gefässe, in welchen die äthylalkoholischen Lösungen zur Untersuchung kamen (I und II), schliessen sich, wie aus der Zeichnung (Fig. 1) ersichtlich ist, einer von Kohlrausch gegebenen Form an; nur sind die Electroden stark genähert und kehren einander die convexe Seite zu. Sie bestehen aus Platinblech, haben eine Grösse von 4 qcm und sind platinirt. Die Bedenken, welche gegen die Einwirkung des frei vertheilten Platins auf den Alkohol erhoben werden könnten, sind durch Voruntersuchungen beseitigt worden. Es zeigte sich bei den verdünnten Lösungen, falls die Gefässe gegen 8 Minuten leer standen, allerdings eine Erhöhung der Leitfähigkeit um 2 bis 3 Proc., die wohl hauptsächlich der Bildung von Essigsäure zuzuschreiben ist. Vollzog sich jedoch die Leerung und Füllung der Gefässe innerhalb einer Minute, so konnte selbst bei einer sehr verdünnten Lösung eine Aenderung der Leitfähigkeit nicht bemerkt werden, die über die Grenze der Beobachtungsfehler hinausgegangen wäre. Zur besseren Handhabung sind die Gefässe von einer angekitteten Holzplatte

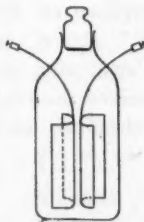


Fig. 1.

1) E. Pfeiffer, l. c. p. 40.

umfasst, welche zwei isolirte Klemmschrauben trägt, zu denen die am oberen Ende der Gefässe austretenden Platindrähte führen. Bei den Untersuchungen waren die Gefässe wegen der Einlassung in die Bäder nicht vollständig, sondern nur bis zu einer gewissen Höhe mit Flüssigkeit gefüllt. Da die Widerstandscapacität von dieser Höhe abhängt, eine Einstellung auf eine angebrachte Marke aber zu ungenaue Resultate geliefert hätte, so wurden die Gefässe auf Ausguss graduirt. Die Capacität von I wurde für 10, 10,5, 11, 11,5 ccm Inhalt, die von II für 18, 19, 20, 21, 22 ccm bestimmt: für dazwischenliegende Werthe wurde interpolirt.

Bei der Bestimmung der Capacität kam folgende Methode zur Anwendung, welche zugleich den Widerstand der Platindrähte ergibt. Mit concentrirter Kochsalzlösung wurde nach den Angaben von Kohlrausch zunächst die bedeutend grössere Capacität  $a$  eines anderen Gefässes  $G$  bestimmt. Hierauf wurden drei verdünntere Lösungen bei genau derselben Temperatur ( $18^{\circ}\text{C.}$ ) einerseits in dem Gefässe  $G$ , andererseits in den Gefässen I und II auf ihren Widerstand untersucht. Haben die drei Lösungen  $f_1, f_2, f_3$  die Leitfähigkeiten  $E_1, E_2, E_3$ , ergeben sie weiter die Widerstände in  $G$ :  $R_1, R_2, R_3$ , in I:  $R_1', R_2', R_3'$ , in II:  $R_1'', R_2'', R_3''$ ; sind ferner  $x_1$  und  $x_2$  die Capacitäten der Gefässe I und II,  $z_1$  und  $z_2$  die Widerstände, welche die Platindrähte von den Electroden bis zu den Klemmschrauben darbieten, so gelten folgende Gleichungen:

$$\begin{array}{ll} 1. & E_1 \cdot R_1 = a, \quad 2. & E_1 (R_1' - z_1) = x_1. \\ E_1 \text{ eliminirt:} & 3. & a (R_1' - z_1) = x_1 \cdot R_1 \\ \text{analog:} & 4. & a (R_2' - z_1) = x_1 \cdot R_2 \\ & & \frac{x_1 (R_1 - R_2) = a (R_1' - R_2')}{x_1 = a \frac{R_1' - R_2'}{R_1 - R_2}} \end{array}$$

Verbindet man die dritte und vierte Gleichung so, dass  $x_1$  zum Wegfall kommt, so ergibt sich:

$$z_1 = \frac{R_1 \cdot R_2' - R_2 \cdot R_1'}{R_1 - R_2}.$$

Die Lösung  $f_3$  liefert zwei Controllwerthe. Die Bestimmung von  $x_2$  und  $z_2$  durch  $R_1'', R_2'', R_3''$  ist der von  $x_1$  und  $z_1$  entsprechend.

Wählt man die Lösungen  $f_1, f_2, f_3$  so, dass die Differenzen  $R_1 - R_2$  und  $R_1 - R_3$  nicht zu klein ausfallen, so führt das angegebene Verfahren zu ziemlich genauen Ergebnissen. Die für  $x_1$  und  $z_1$ , bez.  $x_2$  und  $z_2$  erhaltenen Werthe zeigten von den entsprechenden Controllgrössen nur Abweichungen in der Höhe von  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{5}$  Proc.

Es ergab sich:

bei 18 cem Inhalt	$x_1 = 1595 \cdot 10^{-8}$	bei 10 cem Inhalt	$x_2 = 1038 \cdot 10^{-8}$
" 19 " "	$x_1 = 1568 \cdot 10^{-8}$	" 10,5 " "	$x_2 = 1013 \cdot 10^{-8}$
" 20 " "	$x_1 = 1557 \cdot 10^{-8}$	" 11 " "	$x_2 = 992 \cdot 10^{-8}$
" 21 " "	$x_1 = 1539 \cdot 10^{-8}$	" 11,5 " "	$x_2 = 983 \cdot 10^{-8}$
" 22 " "	$x_1 = 1522 \cdot 10^{-8}$		

$$\pi_1 = 0,203 \text{ m/mm Hg } 0^\circ$$

$$\pi_2 = 0,322 \text{ m/mm Hg } 0^\circ$$

Im Laufe der Untersuchungen hielt sich die Capacität der Gefässe constant, wie durch mehrmalige Controllmessungen festgestellt wurde.

Die Gefässe III und IV, in welchen die methylalkoholischen Lösungen zur Untersuchung gelangten, weichen, wie die Zeichnung (Fig. 2) verdeutlicht, in der äusseren Form von I und II ab. Sie zeigen oberhalb der Electroden eine Einschnürung, sodass die Capacität von der Füllung bei genügender Höhe unabhängig wird. Die Platindrähte treten am Ende der Electroden aus und sind in angeschmolzenen Glasröhren hochgeführt. Die Electroden haben dieselbe Grösse wie bei I und II, laufen jedoch parallel und sind nicht platinirt. Der letztere Umstand erleichtert allerdings das Auftreten von Polarisation, sodass die concentrirteren Lösungen von der Untersuchung ausgeschlossen werden mussten. Es wurde bestimmt:

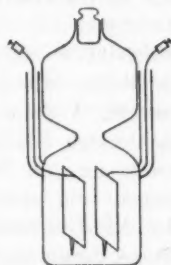


Fig. 2.

$$x_3 = 1488 \cdot 10^{-8}$$

$$z_3 = 0,154$$

$$x_4 = 1173 \cdot 10^{-8}$$

$$z_4 = 0,146$$

#### Bäder.

Zur unmittelbaren Umgebung der Widerstandsgefässe wurde Steinöl gewählt. Mit demselben waren Bechergläser gefüllt, die an geeigneten Haken in grösseren Batteriegläsern hingen. Die letzteren waren mit Wasser gefüllt, welches durch Zuführen

von Eis oder kochendem Wasser fortlaufend ungefähr auf der gewünschten Temperatur erhalten wurde. Bei der Widerstandsbestimmung wurde durch ein eingeführtes Thermometer die Temperatur des Oelbades unter Zuhilfenahme eines Rührwerkes schnell ermittelt und dann durch genaue Regulirung der Zufuhr von Wärme an das umgebende Wasser innerhalb eines Zehntelgrades während der Zeit von 10—15 Minuten festgehalten.

Das Thermometer war verglichen mit einem mir von Hrn. Prof. Dorn gütigst zur Verfügung gestellten, von ihm selbst corrigirten Normalthermometer aus Jenenser Glas. Der herausragende Quecksilberfaden wurde in Rechnung gezogen.

#### Widerstände.

Bei der Untersuchung der concentrirteren Lösungen, bis zu einem Widerstande von 2000 S.-E., wurde ein Widerstandsatz von Hartmann und Braun benutzt, der calibriert und auf Normalwiderstände bezogen worden war. Bei den verdünnteren Lösungen wurden bedeutend höhere Vergleichswiderstände nöthig; dieselben wurden durch Auftragen von möglichst reinem Graphit auf rauh geschliffenes Glas hergestellt. Auf eine sauber gereinigte, von zwei Korken getragene, rechteckige Glasplatte von 28 cm Länge und 18 cm Breite wurde an drei Seiten ein schmaler Streifen Graphit aufgetragen; die vierte Seite blieb zur besseren Handhabung frei. An den Graphit-ändern waren Klemmen angebracht, deren innige Berührung mit dem Graphit durch untergelegtes Staniol vermittelt wurde. Die Abstände wurden so geregelt, dass sich Widerstände ergaben von ungefähr 3000, 5000, 10,000, 50,000, 100, 0, 200,000 S.-E.

Die so gefertigten Widerstände erwiesen sich allerdings als veränderlich. Da es mir jedoch zunächst nicht gelang, die Inconstanz zu beseitigen, so wurden sie in dieser Form bei den äthylalkoholischen Lösungen zum Vergleich herangezogen, und zwar unter Zuhilfenahme eines Universalwiderstandes von Hartmann und Braun. Mit demselben wurde unmittelbar vor und nach jeder Ablesung der genaue Werth des benutzten Widerstandes ermittelt; bei der kurzen Dauer einer Ablesung war eine merkliche Aenderung nicht zu constatiren, die in Rechnung gesetzten Widerstände sind daher als richtig anzusehen.

Eine ausreichende Begründung der recht unbequemen Schwankungen der Graphitwiderstände, die oft 5 Proc. täglich ausmachten, kann ich nicht geben. Temperaturänderungen scheinen sie wenig zu beeinflussen. Dagegen erhöhten sich ansetzende Feuchtigkeitsschichten auffälligerweise den Widerstand: durch wiederholtes Anhauchen konnte derselbe um 40 Proc. vermehrt werden. Später versuchte ich durch Ueberstreichen mit Schellack die Luftfeuchtigkeit fern zu halten, erzielte hierdurch jedoch keine grössere Constanz, ebensowenig wie durch Ueberziehen mit Paraffin; es war jedenfalls durch Vorgänge in der Berührungsfläche zwischen den aufgetragenen Substanzen und dem Graphit ein neues störendes Moment hinzugekommen.

Erst als ich durch übergelegte Glasstreifen den Graphit schützte und diese nur an den Rändern mit der Hauptglasplatte durch Paraffin verkittete, erzielte ich Widerstände, welche brauchbarer waren. Dieselben zeigten nach einiger Zeit nur noch tägliche Schwankungen von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{3}$  Proc.

Mit ihnen wurde die Untersuchung der methylalkoholischen Lösungen vorgenommen; dieselbe gestaltete sich wesentlich einfacher, da eine Controlmessung erst nach einer Reihe von Widerstandsbestimmungen nothwendig würde.

#### Herstellung der Lösungen.

Die Salze sind mit Ausnahme des essigsäuren Kalis und des essigsäuren Natrons, welche von Kahlbaum stammen, von Schering in Berlin bezogen. Durch ein Luftbad von entsprechender Temperatur wurde denselben in einem Glasstöpselgefässe das Wasser, welches ihnen anhattete, entzogen. Auf die getrocknete Substanz wurde aus der oben beschriebenen Flasche das Lösungsmittel gefüllt; dabei wurde die Vorsicht beobachtet, dass das Ausflussrohr an der Stelle, wo es in den Hals des Glasstöpselgefässes eingeführt war, von einer mit Alkohol getränkten Hülle reiner Watte umgeben war, welche die Luft abhielt. Hierauf wurde das Gefäss durch einen gut eingeschliffenen Stöpsel geschlossen und wiederholt geschüttelt. War das Salz im Ueberschuss vorhanden, was beim Aethylalkohol meistens vorlag, so stand das Gefäss zur Klärung der Lösung noch einen Tag in trockener Luft unter einer Glasglocke.



Der Procentgehalt wurde bei den Lösungen in Aethylalkohol durch Analyse auf einen der Bestandtheile des verwendeten Salzes festgestellt; bei den Lösungen in Methylalkohol begnügte ich mich damit, das Lösungsmittel zu verdampfen und das restirende Salz zu wägen. Die ausgeführten Controlanalysen ergaben Werthe von ausreichender Uebereinstimmung.

Ein Theil der erhaltenen Lösung wurde in ein besonders construirtes Verdünnungsgefäß (Fig. 3) abgegossen, in welchem die weiteren Lösungen hergestellt wurden, und aus dem dieselben direct den Widerstandsgefässen zugeführt wurden. Da das Verdünnungsgefäß für den richtigen Gehalt der Endlösung

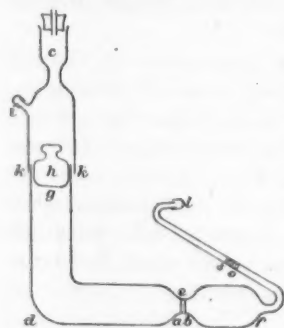


Fig. 3.

verantwortlich ist, kann ich einige Worte über seine Beschaffenheit und die Genauigkeit seiner Wirksamkeit nicht umgehen. Es besteht aus einem 30 cm langen Glasrohr, dessen innerer Durchmesser gleich 2 cm ist. Bei *d* ist dasselbe rechtwinklig gebogen, bei *e* zeigt es eine Verjüngung, die mit zwei Marken *a* und *b* versehen ist. Bei *f* ist eine 0,4 cm weite Glasröhre angeschmolzen, welche von 0 bis 5 Marken trägt und nach doppelter Biegung genau über der Marke *a*

endigt; verschliessbar ist die Röhre durch eine gut aufgeschliffene Glaskappe *l*. Das Ende *g* des Verdünnungsgefäßes hat einen doppelten Verschluss, durch den eingeschlifften Stöpsel *h* und die aufgeschliffene Kappe *k k*. Die letztere trägt an der Seite ein mit einer kleinen Kappe versehenes Ansatzrohr *i* und am oberen Ende ein zweites Ansatzrohr *c*, welches sich erweitert und mit Chlorcalcium gefüllt ist. Befindet sich nun eine Lösung in dem Gefäß, welche zu verdünnen ist, so wird nach Entfernung des Stöpsels *h* das Gefäß zwischen *g* und *d* in ein geeignetes Stativ geklemmt und nach Abnahme der Kappe *l* so in der Vertikalebene gedreht, dass die Öffnung bei *l* sich mehr und mehr senkt, bis die Linie *la* ungefähr in der Horizontalebene liegt. Die Lösung ist dann so weit ausgeflossen, dass der obere Rand etwas über der Marke *a* sich befindet. Die genaue Ein-

stellung auf diese Marke wird durch tropfenweisen Ausfluss dann ziemlich leicht bewerkstelligt. Nach Aufchieben der Kappe *l* wird das Gefäss aus dem Stativ entfernt; die Lösung, welche den Theil *efl* füllte, fliesst aus der Röhre *fl* in den weiteren Theil *fed* zurück.

Alsdann wird das Gefäss vertical derart auf ein Nivellirtischchen gesetzt, dass *df* in der Horizontalebene aufliegt. Das Ausflussrohr der Aufbewahrungsflasche wird in das Ansatzrohr *i* eingeschoben und so lange Alkohol zugeführt, bis die Flüssigkeit in der dünnen Röhre *fl* sich auf eine vorher zu ermittelnde Marke — beim Aethylalkohol Marke 1 — einstellt. Nach Einfügen des Stöpsels *h* und Aufsetzen der Kappen bei *l* und *i* wird schliesslich die in dem Gefässe befindliche Flüssigkeit wiederholt und kräftig geschüttelt, so dass eine homogene Vertheilung der Salztheilchen eintritt.

Die auf diese Weise erzielte Verdünnung entspricht der Quadratwurzel aus 10, so dass eine zweimalige Verdünnung in dem Gefäss einer Volumenvermehrung auf das Zehnfache gleichkommt.

Für die einzelnen Lösungsmittel hat die Einstellung auf verschiedene Marken der Scala 0,1, . . . 5 zu erfolgen; die letztere ermöglicht auch eine Umrechnung der Volumenvermehrung für den Fall, dass die genaue Regulirung der Zufuhr von Alkohol versagt.

Die Graduierung des Gefässes wurde öfter geprüft. Die obere Fehlergrenze wurde bei einer Verdünnung auf  $\frac{1}{4}$  Proc. festgestellt.

#### Methode der Widerstandsbestimmung.

Die Widerstände wurden mit der Wheatstone'schen Brücke unter Benutzung eines kleinen medicinischen Inductionsapparates und eines Telephons bestimmt. Der Brückendraht wurde kalibriert, zeigte jedoch zunächst nur innerhalb der Beobachtungsfehler liegende Ungenauigkeiten. Erst später, als er durch ein Versehen von einem stärkeren Strome bis zur Glühhitze erwärmt worden war, erwies sich eine Umrechnung der abgelesenen Werthe mit Hilfe einer aufgestellten Kalibertabelle als nothwendig.

Bezüglich der Einstellung auf das Tonminimum sei be-

merkt, das bis zu einem Widerstande von 500 S.-E. es durchaus erforderlich war, die Schneide des schleifenden Contactes scharf zu halten; weiterhin fiel dies weniger ins Gewicht. Ferner empfahl es sich, bei kleineren Widerständen den Strom, welcher den Inductionsapparat in Bewegung setzte, schwach, bei grösseren ihn stärker zu wählen.

Von den drei benutzten Telephonen zeigte das eine die Eigenthümlichkeit, dass eine Verschiebung des Tonminimums eintrat, sobald im Inductionsapparat ein Wechsel in der Richtung des primären Stromes stattfand.

#### Gang der Untersuchung bei Chlorlithium (LiCl) in Aethylalkohol.

Der Procentgehalt  $p$  der Ausgangslösung wurde durch Analyse auf Chlor festgestellt. Auf 22,43 gr Lösung kamen 0,6812 gr AgCl; es ergab sich also  $p = 0,900$  Proc. Das specifische Gewicht wurde in einem Pyknometer mit aufgeschliffener Glaskappe untersucht, welches ungefähr 10 ccm fasste. Dasselbe ist für  $18^{\circ}\text{C}$   $s = 0,7956$  gefunden. Bei der nicht grossen Menge, die zur Wägung gelangte, und bei der Verdunstung, die trotz schnellen Arbeitens nicht ganz vermieden werden konnte, ist ein Fehler bis zu  $\frac{1}{5}$  Proc. nicht ausgeschlossen.<sup>1)</sup> Durch  $p$  und  $s$  sind die Daten zur Bestimmung der Molecülzahl  $m$  gewonnen. Bezeichnet  $A$  das Moleculargewicht, so ist, wenn 1 Liter Lösung  $m$  Gramm-molecüle enthält:

$$m = \frac{p \cdot s \cdot 10}{A} = \frac{0,900 \cdot 0,7956 \cdot 10}{42,88} = 0,169.$$

Die Lösung gelangte in dem Gefäss I bei den Temperaturen von ungefähr  $26^{\circ}$ ,  $18^{\circ}$ ,  $10^{\circ}$  zur Untersuchung, in dem Gefäss II bei der Temperatur von ungefähr  $18^{\circ}$ . Nach der Berechnung des Temperaturcoefficienten wurden die sich aus I und II ergebenden Leitfähigkeiten auf  $18^{\circ}$  umgerechnet; aus beiden wurde dann das Mittel genommen, welches später der Berechnung der molecularen Leitfähigkeit zu Grunde gelegt wer-

1) Die Bestimmung des specifischen Gewichts des reinen Alkohols ist weit genauer, da sie in einem Pyknometer von 20 ccm Inhalt ausgeführt wurde.

den wird. Die Leitfähigkeit des verwendeten Alkohols war  $la = 0,00112 \cdot 10^{-8}$ .

Das Ergebniss der Untersuchungen ist in den folgenden Tafeln niedergelegt, welche in der ersten Reihe die Widerstandsgefässe, in der zweiten die Temperaturen, in der dritten die zu diesen gehörigen Leitfähigkeiten angeben. Die vierte enthält die auf  $18^\circ$  umgerechneten Leitfähigkeiten von I und II; der aus denselben resultirende Mittelwerth M.-W. ist in einer Querzeile beigefügt, zugleich mit dem Temperaturcoefficienten  $\Delta$ , welcher in Procenten der Leitfähigkeit bei  $18^\circ$  ausgedrückt wurde.

$m_1 = 0,169$

<i>G</i>	<i>T</i>	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	26,77°	19,70	
I	17,85	17,08	17,12
I	10,00	14,83	
II	18,22	17,16	17,10

$\Delta = 1,69\%$  M.-W. = 17,1

Zweimal verdünnt.

$m_2 = 0,0165$

I	25,66°	3,580	
I	17,61	3,147	3,168
I	10,05	2,753	
II	18,13	3,180	3,173

$\Delta = 1,67\%$  M.-W. = 3,17

Zweimal verdünnt.

$m_3 = 0,00165$

I	26,61°	0,5139	
I	18,00	0,4393	0,4393
I	9,99	0,3728	
II	18,28	0,4426	0,4402

$\Delta = 1,93\%$  M.-W. = 0,440

Einmal verdünnt.

$m_4 = 0,000523$

<i>G</i>	<i>T</i>	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	26,37°	0,1771	
I	17,78	0,1510	0,1516
I	9,12	0,1285	
II	18,32	0,1533	0,1524

$\Delta = 1,93\%$  M.-W. = 0,152

Einmal verdünnt.

$m_5 = 0,0001645$

I	26,31°	0,05887	
I	17,63	0,04990	0,05027
I	10,38	0,04300	
II	18,31	0,0501	0,05020

$\Delta = 1,93\%$  M.-W. = 0,0502

Einmal verdünnt.

$m_6 = 0,00005194$

I	26,80°	0,01998	
I	17,72	0,01684	0,01693
I	9,97	0,01445	
II	18,22	0,01703	0,01696

$\Delta = 1,93\%$  M.-W. = 0,0169

Der Gang der Untersuchung bei den übrigen Electrolyten in Aethylalkohol gestaltet sich ganz entsprechend. Am Kopf der Tabellen sind angegeben: der Procentsatz  $p$  und das specifische Gewicht  $s$  der Ausgangslösung, sowie die Leitfähigkeit des verwendeten Alkohols  $la$ .

## Jodkalium (KJ).

$$p = 0,7760; s = 0,7934; l_a = 0,00110 \cdot 10^{-8}.$$

$$m_1 = 0,03709$$

<i>G</i>	<i>T</i>	<i>l</i> · 10 <sup>8</sup>	<i>l</i> <sub>18</sub> · 10 <sup>8</sup>
I	25,75°	9,342	
I	17,95	8,311	8,316
I	9,54	7,255	
II	18,22	8,370	8,352

$$\Delta = 1,54\% \quad \text{M.-W.} = 8,34$$

$$m_2 = 0,0003709$$

I	25,72°	0,1844	
I	17,75	0,1598	0,1605
I	10,26	0,1385	
II	18,07	0,1611	0,1609

$$\Delta = 1,84\% \quad \text{M.-W.} = 0,161$$

$$m_3 = 0,00003648$$

II	18,02°	0,01784	0,0178
----	--------	---------	--------

$$m_1 = 0,003709$$

<i>G</i>	<i>T</i>	<i>l</i> · 10 <sup>8</sup>	<i>l</i> <sub>18</sub> · 10 <sup>8</sup>
I	25,86°	1,370	
I	17,69	1,192	1,198
I	9,97	1,036	
II	17,97	1,201	1,202

$$\Delta = 1,75\% \quad \text{M.-W.} = 1,20$$

$$m_2 = 0,0001173$$

I	25,92°	0,06229	
I	17,96	0,05396	0,0540
I	9,62	0,04595	
II	18,24	0,0544	0,0542

$$\Delta = 1,85\% \quad \text{M.-W.} = 0,0541$$

## Jodnatrium (NaJ).

$$p = 2,14\%; s = 0,8056; l_a = 0,00114 \cdot 10^{-8}.$$

$$m_1 = 0,1152$$

<i>G</i>	<i>T</i>	<i>l</i> · 10 <sup>8</sup>	<i>l</i> <sub>18</sub> · 10 <sup>8</sup>
I	25,41°	23,24	
I	17,95	20,67	20,69
I	9,39	17,84	
II	17,98	20,67	20,68

$$\Delta = 1,68\% \quad \text{M.-W.} = 20,7$$

$$m_2 = 0,003565$$

I	25,94°	1,245	
I	17,90	1,083	1,085
I	9,86	0,9360	
II	18,06	1,091	1,090

$$\Delta = 1,75\% \quad \text{M.-W.} = 1,09$$

$$m_3 = 0,0001127$$

I	25,47°	0,04901	
I	17,93	0,04290	0,04295
I	9,66	0,03663	
II	18,06	0,04321	0,04316

$$\Delta = 1,82\% \quad \text{M.-W.} = 0,0431$$

$$m_2 = 0,03642$$

<i>G</i>	<i>T</i>	<i>l</i> · 10 <sup>8</sup>	<i>l</i> <sub>18</sub> · 10 <sup>8</sup>
I	25,79°	9,104	
I	18,24	8,026	7,994
I	9,74	6,935	
II	18,01	8,018	8,017

$$\Delta = 1,68\% \quad \text{M.-W.} = 8,01$$

$$m_4 = 0,0003565$$

I	25,63°	0,1482	
I	17,68	0,1285	0,1292
I	9,93	0,1109	
II	18,43	0,1296	0,1286

$$\Delta = 1,83\% \quad \text{M.-W.} = 0,129$$

$$m_5 = 0,00003565$$

I	25,42°	0,01675	
I	17,99	0,01462	0,01462
I	9,69	0,01250	
II	18,21	0,01460	0,01454

$$\Delta = 1,85\% \quad \text{M.-W.} = 0,0146$$

Kalium aceticum ( $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).

$$p = 3,37\% ; s = 0,8066 ; m = 0,2776 ; l_a = 0,00142 \cdot 10^{-8}.$$

$$m_1 = 0,0878$$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	26,38°	7,978	
I	17,19	7,202	7,270
I	9,77	6,589	
II	18,24	7,283	7,263

a)  $\frac{1}{4}\%$  b)  $\frac{1}{2}\%$   $\text{H}_2\text{O}$  zugesetzt

a) I	17,10	7,283	7,35
b) I	17,04	7,35	7,43

$$\Delta = 1,2\% \quad \text{M.-W.} = 7,27$$

$$m_3 = 0,000892$$

I	26,19°	0,2763	
I	18,00	0,2428	0,2428
I	11,34	0,2175	
II	17,29	0,2380	0,2416

$$\Delta = 1,6\% \quad \text{M.-W.} = 0,242$$

$$m_5 = 0,00009036$$

I	26,59°	0,03344	
I	18,13	0,02887	0,02880
I	10,54	0,0251	
II	18,28	0,02897	0,02882

$$\Delta = 1,75\% \quad \text{M.-W.} = 0,0288$$

Natrium aceticum ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).

$$p = 0,972\% ; s = 0,7942 ; l_a = 0,00126 \cdot 10^{-8}.$$

$$m_1 = 0,0942$$

$$m_3 = 0,00961$$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	25,79°	6,357	
I	17,38	5,823	5,860
I	10,01	5,377	
II	17,93	5,820	5,824

$$\Delta = 1,07\% \quad \text{M.-W.} = 5,84$$

$$m_3 = 0,000978$$

I	25,76°	0,255	
I	17,38	0,2237	0,2260
I	9,34	0,1944	
II	18,15	0,2277	0,2272

$$\Delta = 1,6\% \quad \text{M.-W.} = 0,227$$

$$m_5 = 0,0000996$$

I	26,00°	0,03073	
I	17,95	0,02676	0,02674
I	10,23	0,02341	

$$\Delta = 1,72\% \quad \text{M.-W.} = 0,02674$$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	26,01°	1,680	
I	19,09	1,544	1,524
I	10,25	1,367	
II	19,10	1,557	1,536

$$\Delta = 1,3\% \quad \text{M.-W.} = 1,53$$

$$m_4 = 0,0002838$$

I	25,76°	0,09658	
I	18,06	0,08474	0,08465
I	10,22	0,07313	
II	18,22	0,08452	0,08420

$$\Delta = 1,8\% \quad \text{M.-W.} = 0,0844$$

$$m_6 = 0,00002825$$

I	25,99°	0,01157	
I	18,26	0,01016	0,01012
I	11,47	0,00902	
II	—	—	—

$$\Delta = 1,71\% \quad \text{M.-W.} = 0,01012$$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	26,01°	1,662	
I	17,47	1,502	1,514
I	10,80	1,387	
II	18,17	1,513	1,510

$$\Delta = 1,2\% \quad \text{M.-W.} = 1,51$$

$$m_4 = 0,000312$$

I	26,50°	0,09095	
I	17,50	0,07784	0,07852
I	10,30	0,06845	
II	18,09	0,07842	0,07830

$$\Delta = 1,75\% \quad \text{M.-W.} = 0,0784$$

## Chlornatrium (NaCl).

$$p = 0,02162\% ; s = 0,792 ; l_a = 0,00083 \cdot 10^{-8}.$$

$$m_1 = 0,00293$$

$$m_2 = 0,000293$$

<i>G</i>	<i>T</i>	<i>l</i> · 10 <sup>8</sup>	<i>l</i> <sub>18</sub> · 10 <sup>8</sup>
I	25,23°	0,9204	
I	18,17	0,8174	0,8150
I	9,46	0,7003	
II	18,31	0,8206	0,8163

$$\Delta = 1,72\% \quad \text{M.-W.} = 0,816$$

$$m_3 = 0,0000927$$

I	26,08°	0,03808	
I	17,73	0,03254	0,03271
I	9,72	0,02773	
II	18,02	0,03267	0,03266

$$\Delta = 1,92\% \quad \text{M.-W.} = 0,0327$$

<i>G</i>	<i>T</i>	<i>l</i> · 10 <sup>8</sup>	<i>l</i> <sub>18</sub> · 10 <sup>8</sup>
I	25,35°	0,1126	
I	18,39	0,09910	0,09837
I	10,35	0,08466	
II	18,62	0,09888	0,09772

$$\Delta = 1,90\% \quad \text{M.-W.} = 0,0981$$

$$m_4 = 0,0000293$$

I	25,43°	0,01289	
I	18,25	0,01119	0,01114
I	10,81	0,00971	
II	18,14	0,01106	0,01103

$$\Delta = 1,92\% \quad \text{M.-W.} = 0,0111$$

Argentum nitricum (AgNO<sub>3</sub>).

$$p = 0,533\% ; s = 0,7952 ; l_a = 0,00106 \cdot 10^{-8}.$$

$$m_1 = 0,0250$$

$$m_2 = 0,000250$$

<i>G</i>	<i>T</i>	<i>l</i> · 10 <sup>8</sup>	<i>l</i> <sub>18</sub> · 10 <sup>8</sup>
II	18,00°	3,406	3,406

$$m_3 = 0,00250$$

I	26,08°	0,7032	
I	18,10	0,6164	0,6154
I	9,05	0,5293	
II	18,38	0,6216	0,6177

$$\Delta = 1,69\% ; \quad \text{M.-W.} = 0,617$$

$$m_5 = 0,00002445$$

I	18,25°	0,009750	0,009703
II	18,24	0,009577	0,009540
			0,00962

<i>G</i>	<i>T</i>	<i>l</i> · 10 <sup>8</sup>	<i>l</i> <sub>18</sub> · 10 <sup>8</sup>
I	18,55°	0,08398	0,08315
II	18,59	0,08354	0,08266

$$\text{M.-W.} = 0,0829$$

$$m_4 = 0,00007733$$

I	25,79°	0,03194	
I	17,86	0,02726	0,02733
I	10,22	0,02378	
II	18,29	0,02810	0,02795

$$\Delta = 1,92\% \quad \text{M.-W.} = 0,02764$$

$$m_6 = 0,000007733$$

II	18,30°	0,00381	0,00379
----	--------	---------	---------

Chlorcalcium ( $\frac{1}{2}$ CaCl<sub>2</sub>).

$$p = 0,982\% ; s = 0,796 ; l_a = 0,000920 \cdot 10^{-8}.$$

$$m_1 = 0,1412$$

$$m_2 = 0,01408$$

<i>G</i>	<i>T</i>	<i>l</i> · 10 <sup>8</sup>	<i>l</i> <sub>18</sub> · 10 <sup>8</sup>
I	25,04°	4,267	
I	17,90	4,007	4,011
I	11,30	3,743	
II	18,47	4,025	4,007

$$\Delta = 0,95\% ; \quad \text{M.-W.} = 4,01$$

<i>G</i>	<i>T</i>	<i>l</i> · 10 <sup>8</sup>	<i>l</i> <sub>18</sub> · 10 <sup>8</sup>
I	26,04°	1,004	
I	17,56	0,9292	0,9337
I	10,90	0,8510	
II	18,10	0,9302	0,9292

$$\Delta = 1,1\% \quad \text{M.-W.} = 0,932$$



$$m_3 = 0,001403$$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	26,12°	0,1884	
I	17,88	0,1675	0,1678
I	9,69	0,1476	
II	18,21	0,1690	0,1685

$$\Delta = 1,48\% \quad \text{M.-W.} = 0,168$$

$$m_4 = 0,0004436$$

I	18,06°	0,06383	0,0638
---	--------	---------	--------

Calcium nitricum ( $\frac{1}{2}\text{CaN}_2\text{O}_6$ ).

$$p = 1,116\%; \quad s = 0,7994; \quad l_a = 0,00101 \cdot 10^{-8}.$$

$$m_1 = 0,1090^1)$$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
II	18,18°	1,827	1,823

$$m_2 = 0,03064$$

I	25,69°	0,9736	
I	17,73	0,8482	0,8513
I	9,25	0,7492	
II	18,59	0,8586	0,8519

$$\Delta = 1,33\% \quad \text{M.-W.} = 0,852$$

$$m_5 = 0,0000969$$

I	18,42°	0,01612	0,01600
II	18,25	0,0159	0,01583

$$\text{M.-W.} = 0,0159$$

$$m_7 = 0,0000969$$

II	17,89°	0,003079	0,00309
----	--------	----------	---------

$$m_6 = 0,0001400$$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	26,53°	0,02780	
I	17,71	0,02475	0,02485
I	10,61	0,02240	
II	18,07	0,02463	0,02461

$$\Delta = 1,36\% \quad \text{M.-W.} = 0,0247$$

$$m_6 = 0,00004417$$

I	18,24°	0,009838	0,00981
---	--------	----------	---------

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
I	18,10°	0,2093	0,2090
II	18,78	0,2110	0,2086

$$\text{M.-W.} = 0,209$$

$$m_4 = 0,0003064$$

I	25,77°	0,04594	
I	18,57	0,04073	0,04033
I	10,90	0,03524	
II	18,61	0,04142	0,04100

$$\Delta = 1,76\% \quad \text{M.-W.} = 0,0407$$

$$m_6 = 0,00003064$$

II	18,07°	0,006376	0,00637
----	--------	----------	---------

## Methylalkohol als Lösungsmittel.

Die Ausgangslösungen, deren Moleculzahl durch Analyse ermittelt wurde, konnten auf ihre Leitfähigkeit nicht untersucht werden, da bei der Widerstandsbestimmung in den zu Gebote stehenden Gefässen III und IV Polarisation auftrat. Es wurden daher nur die verdünnteren Lösungen berücksichtigt. Ich begnügte mich hiermit, weil das Ziel meiner Arbeit vor allem die Ermittlung der molecularen Endleitfähigkeit war. Die

1) Die Werthe für die Leitfähigkeit der ersten Lösung können um 2 Proc. fehlerhaft sein, da der Inhalt der Lösung im Widerstandsgefässe durch Schätzung nach Marken im Glase gewonnen wurde.

Widerstandsbestimmungen sind möglichst in der Nähe der Temperatur von  $18^\circ$  ausgeführt worden. Die Temperaturcoefficienten sind weniger regelmässig festgestellt worden; die zur Umrechnung auf genau  $18^\circ$  verwendeten entstammen meist früheren Untersuchungen, welche auf Grund von Ungenauigkeiten, die nach einer anderen Richtung liegen, nicht zur Veröffentlichung geeignet erscheinen. Da die Temperaturcoefficienten verhältnissmässig klein sind, auch für die höheren Verdünnungen sich wenig ändern, so glaube ich mich eines wesentlichen Fehlers nicht schuldig gemacht zu haben, noch dazu, da die Intervalle, für welche die Umrechnung erfolgte, nicht gross sind. Die durch frühere Untersuchungen ermittelten Temperaturcoefficienten finden sich am Kopfe der Tafeln für die einzelnen Salze eingeklammert zugleich mit den Moleculzahlen der Lösungen, zu welchen sie gehören.

Kalium aceticum ( $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).

$$p = 4,854\% ; s = 0,8196 ; m_0 = 0,4064 ; l_m = 0,0144 \cdot 10^{-8}$$

$$[m = 0,0455 : A = 1,21\% ; m = 0,00144 : A = 1,31\%].$$

$$m_1 = 0,04064$$

$$m_2 = 0,004064$$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
IV	18,20°	18,78	18,72
$m_3 = 0,001286$			
III	18,92°	0,8780	0,8674
IV	19,15	0,8814	0,8681
			0,868
$m_5 = 0,0001286$			
III	18,14°	0,1046	0,1044
IV	18,45	0,1068	0,1061
			0,1052

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
III	18,26°	2,563	2,55
IV	18,28	2,541	2,53
			2,54
$m_4 = 0,0004064$			
III	18,66°	0,2982	0,2956
IV	18,28	0,2961	0,2950
			0,2953

Natrium aceticum ( $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ).

$$p = 1,275\% ; s = 0,8004 ; m_0 = 0,1244 ; l_m = 0,0157 \cdot 10^{-8}$$

$$[m = 0,04468 : A = 1,25\%].$$

$$m_1 = 0,03933$$

$$m_2 = 0,003933$$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
III	17,14°	16,46	16,63
IV	17,05	16,30	16,49
			16,56

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
III	17,65°	2,281	2,291
IV	17,60	2,264	2,275
			2,283

$$m_3 = 0,001244$$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
III	17,95°	0,7795	0,7800
IV	18,30	0,7853	0,7822 0,781

$$m_5 = 0,0001244$$

III	18,05°	0,09614	0,09608
IV	17,80	0,09610	0,09628 0,0962

Jodkalium (KJ).

$$p = 3,61\%; s = 0,8174; m_0 = 0,1778; l_m = 0,009312 \cdot 10^{-8}.$$

$$[m = 0,2041 : \Delta = 1,25\%; m = 0,000677 : \Delta = 1,23\%].$$

$$m_1 = 0,0177$$

$$m_4 = 0,0003933$$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
III	18,05°	0,2664	0,2662
IV	17,90	0,2648	0,2652 0,2657

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
III	18,00°	12,56	12,56
IV	18,14	12,46	12,44 12,50

$$m_3 = 0,0005565$$

III	17,97°	0,4867	0,4869
IV	18,16	0,4843	0,4833 0,485

$$m_5 = 0,00005565$$

III	18,18°	0,05814	0,05801
IV	18,10	0,05808	0,05801 0,0580

Jodnatrium (NaJ).<sup>1)</sup>

$$p = 4,44\%; s = 0,8268; m_0 = 0,245; l_m = 0,008816 \cdot 10^{-8}.$$

$$m_1 = 0,0245$$

$$m_2 = 0,00245$$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
III	18,10°	15,74	15,72
IV	18,30	15,64	15,65 15,68

$$m_3 = 0,0007749$$

III	17,99°	0,6237	0,6237
IV	18,10	0,6223	0,6215 0,623

$$m_5 = 0,0000775$$

III	18,21°	0,07355	0,07336
IV	18,16	0,07360	0,07347 0,0734

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
III	18,26°	1,876	1,870
IV	18,12	1,873	1,870 1,87

$$m_4 = 0,000245$$

III	18,23°	0,2114	0,2108
IV	18,26	0,2119	0,2112 0,211

1) Zu der Umrechnung auf 18° ist der bei KJ gefundene Temperatur-coefficient  $\Delta = 1,25\%$  benutzt worden.

## Chlorlithium (LiCl).

$$p = 1,42\%; s = 0,8062; m_0 = 0,269; l_m = 0,0108 \cdot 10^{-8}.$$

$$m_1 = 0,0852$$

$$m_2 = 0,00852$$

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 10^8$
III	18,03°	34,58	34,57
IV	17,64	33,83	33,99
			34,2

G	T	$l \cdot 10^8$	$l_{18} \cdot 18^8$
III	25,30°	5,411	
III	17,62	4,897	4,922
III	10,00	4,438	
IV	18,10	4,912	4,906

$$A = 1,29\% \quad M.-W. = 4,91$$

$$m_3 = 0,00269$$

$$m_4 = 0,000852$$

III	17,88°	1,684	1,686
IV	16,97	1,659	1,681
			1,684

III	17,31	0,5624	0,5674
IV	17,83	0,5650	0,5662
			0,567

$$m_5 = 0,000269$$

$$m_6 = 0,0000852$$

IV	17,90°	0,1930	0,1933
			0,1933

III	18,00°	0,06923	0,06923
IV	17,85	0,06932	0,06945
			0,0693

## Temperaturcoefficient.

Werfen wir einen Blick auf die Tabellen der äthylalkoholischen Lösungen, so tritt unverkennbar zu Tage, dass bei allen Salzen mit zunehmender Verdünnung der Temperaturcoefficient wächst; die erreichten Endwerthe liegen zwischen ziemlich engen Grenzen. Ein gleiches Verhalten ist für wässrige Lösungen von geringerer Concentration von F. Kohlrausch<sup>1)</sup> festgestellt worden. Auch für Lösungen in Gemischen von Wasser und Aethylalkohol weist C. Stephan<sup>2)</sup> nach, dass mit wachsendem Lösungsgehalt der Temperaturcoefficient abnimmt. Die Zahl der von mir für die methylalkoholischen Lösungen beobachteten Temperaturcoefficienten ist zu gering; auch sind dieselben zu wenig voneinander verschieden, als dass ein sicherer Schluss statthaft erscheint. Doch glaubt R. J. Holland<sup>3)</sup> auch für diese Art von Lösungen aus seinen Beobachtungen folgern zu dürfen, dass mit zunehmender Verdünnung ein Wachsen des Temperaturcoefficienten stattfindet. Es mag daher der letzte Satz eine allgemeinere Bedeutung besitzen.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**. p. 222. 1885.

2) C. Stephan, Wied. Ann. **17**. p. 693. 1882.

3) R. J. Holland, Wied. Ann. **50**. p. 279. 1893.

Die von G. Wiedemann, Grottrian u. a. gefundenen Beziehungen zwischen electrischer Leitfähigkeit und innerer Reibung veranlassten mich, den Temperaturcoefficienten der letzteren für die verschiedenen Lösungsmittel näher ins Auge zu fassen. Ich bestimmte die innere Reibung des Aethylalkohols und des Methylalkohols für einige Temperaturen nach der Methode des Ausfliessens aus Capillarröhren. Das Ergebniss ist in den ersten beiden Tafeln verzeichnet, die dritte enthält die entsprechenden Zahlen für Wasser, aus der von O. E. Meyer gegebenen Formel berechnet.

C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O		CH <sub>3</sub> O		H <sub>2</sub> O	
T	η	T	η	T	η
26,30°	1,0487	26,00°	0,5636	18,0°	1,059
18,40	1,2216	18,00	0,6374	26,00	0,8756

$$\Delta \eta = \left( \frac{\eta_{18} - \eta_{26}}{8 \cdot \eta_{18}} \cdot 100 \right) = 1,78\% \quad \Delta \eta = 1,45\% \quad \Delta \eta = 2,16\%$$

Stellen wir nun die Temperaturcoefficienten der äussersten Verdünnungen für die einzelnen Lösungsmittel zusammen, indem wir die für Wasser den Beobachtungen von F. Kohlrausch entnehmen, so erhalten wir folgende Tafel:

	LiCl	KJ	NaJ	KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	NaCl	AgNO <sub>3</sub>	$\Delta_t$ Mittel	$\Delta_\eta$
in C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	1,98°/o	1,85°/o	1,85°/o	1,71°/o	1,72°/o	1,92°/o	1,92°/o	1,84°/o	1,78°/o
in H <sub>2</sub> O	2,32	2,19	—	2,29	—	2,38	2,21	2,28	2,16
in CH <sub>3</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	1,3	1,45

Die Werthe von  $\Delta_t$  und  $\Delta_\eta$  sind bei dem Aethylalkohol und dem Wasser wenig voneinander verschieden, für den Methylalkohol ist eine grössere Differenz vorhanden. Jedenfalls tritt für die drei Lösungsmittel bei den höheren Verdünnungen ein Parallelismus zwischen dem Temperaturcoefficienten der electrischen Leitfähigkeit und dem der inneren Reibung in unverkennbarer Deutlichkeit hervor.

#### Moleculare Leitfähigkeit.

Der Berechnung der molecularen Leitfähigkeit ist der Mittelwerth zu Grunde gelegt, welcher in den Zusammenstellungen der Leitfähigkeiten sich unter  $l_{18} \cdot 10^8$  befindet. Vor



der Division mit der Molecülzahl ist im Anschluss an Kohlrausch die Leitfähigkeit  $\iota_a$  des Lösungsmittels in Abzug gebracht, sodass für die nachfolgenden Tafeln gilt:  $\lambda = (\iota_{18} - \iota_a)/m$ .

Die molecularen Leitfähigkeiten setzen bei dem Aethylalkohol mit sehr geringen, bei dem Methylalkohol mit etwas höheren Werthen ein; in beiden Lösungsmitteln wachsen sie mit zunehmender Verdünnung ähnlich wie bei dem Wasser. Die Leitfähigkeiten der einwerthigen Salze nähern sich in ziemlich gleichartiger Weise ersichtlich einem Grenzwerthe. Die bei den zweiwertigen Verbindungen machen hiervon eine Ausnahme, insofern sie bereits bei einer grösseren Molecülzahl sich einem Grenzwerthe zu nähern anfangen, um dann von neuem wieder stärker anzuwachsen.<sup>1)</sup> Betrachten wir den Gang der Zunahme in den einzelnen Lösungsmitteln, so erhöht sich beispielsweise die Leitfähigkeit des essigsauren Kalis um ungefähr  $\frac{1}{3}$  ihres Werthes: im Wasser beim Uebergang von der Molecülzahl  $m = 1$  zu  $m = 0,1$ , im Methylalkohol von  $m = 0,04$  zu  $m = 0,004$ , im Aethylalkohol von  $m = 0,004$  zu  $m = 0,0004$ . Es scheint also ein gleich starkes procentuales Anwachsen der molecularen Leitfähigkeit für dasselbe Intervall der Molecülzahlen sich mit zunehmendem Moleculargewicht des Lösungsmittels nach den höheren Verdünnungen hin zu verschieben.

1) Eine Arbeit von A. Schlamp — Inaug.-Diss., Giessen 1894 — veranlasst mich, dieses eigenthümliche Verhalten näher zu beleuchten. Derselbe findet, dass die moleculare Endleitfähigkeit von den untersuchten einwerthigen Salzen in wässriger Lösung ungefähr sechsmal so gross ist, als diejenige in propylalkoholischer Lösung. Für  $(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2)$  ist dagegen der Quotient der entsprechenden Leitungsvermögen gleich 12,6.

Stellt man nun die molecularen Leitfähigkeiten von  $(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2)$  und  $(\frac{1}{2}\text{CaN}_2\text{O}_6)$  graphisch dar, indem man z. B.  $\log m$  als Abscisse und  $\lambda/50$  als Ordinate abträgt, so zeigen die beiden Curven je einen Wendepunkt. Ermittelt man für diesen die moleculare Leitfähigkeit, so ist dieselbe halb so gross als der Werth, welcher sich ergeben würde, wenn die beiden Verbindungen in entsprechender Weise wie die einwerthigen Salze (p. 354) einen Endwerth in äusserster Verdünnung erreichten.

Es setzen also die beiden Verbindungen des zweiwerthigen Ca in Aethylalkohol vorübergehend zu einer Annäherung an einen Grenzwert an, und zwar da, wo die moleculare Leitfähigkeit die Hälfte des zu erwartenden Endwerthes ausmacht; in Propylalkohol wird diese Hälfte als Grenzwert für die äusserste Verdünnung von  $(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2)$  erreicht.



## Verdünnungsgesetz.

Ostwald hat aus der Analogie der Lösungen mit den Gasen unter Annahme der Dissociation der Molecüle in ihre Ionen theoretisch ein Verdünnungsgesetz abgeleitet, welches er für die molecularen Leitfähigkeiten der Electrolyte im Wasser bestätigt findet. Dasselbe lautet:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K.$$

Es ist  $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$  der von Arrhenius eingeführte Activitätscoefficient,  $v$  die Anzahl der Liter, welche auf 1 Grammmolecül kommen,  $K$  eine Constante.

Prüfen wir diese Beziehung an den im Vorhergehenden untersuchten Lösungen, indem wir den Endwerth der molecularen Leitfähigkeit späteren Entwicklungen entnehmen und beachten, dass  $v = 1/m$  ist, so ergibt sich:

in Aethylalkohol						in Methylalkohol					
KJ		NaJ		KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		KJ		NaJ		KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	
$m \cdot 10^4$	$K \cdot 10^3$	$m \cdot 10^4$	$K \cdot 10^3$	$m \cdot 10^4$	$K \cdot 10^3$	$m \cdot 10^4$	$K \cdot 10^3$	$m \cdot 10^4$	$K \cdot 10^3$	$m \cdot 10^4$	$K \cdot 10^3$
371	1,73	1152	4,48	878	0,86	177	5,18	245	5,29	406	4,35
37,1	0,61	364	2,57	88,8	0,62	17,6	1,98	24,5	1,67	40,6	1,95
3,71	0,52	35,7	0,95	8,92	0,54	5,57	1,11	7,75	0,86	12,9	1,14
1,173	0,65	3,57	0,33	2,84	0,49	1,76	0,53	2,45	0,55	4,06	0,65

Der Werth von  $K$  zeigt sich also für die Lösungen in Aethyl- wie in Methylalkohol keineswegs constant; das vorstehende Gesetz besitzt hier keine Gültigkeit.<sup>1)</sup>

Um eine sichere Grundlage für die Berechnung der molecularen Endleitfähigkeit zu gewinnen und um weiter das untersuchte Gebiet für Zwischenwerthe der Molecülzahlen zugänglich zu machen, habe ich empirisch eine Beziehung zwischen

1) a. Ostwald hat bereits in seiner „Allg. Chemie“ (1) 2. p. 707 auf diese Abweichung bei den äthylalkoholischen Lösungen aufmerksam gemacht, ohne eine Erklärung derselben zu geben. b. Für die Lösungen in Propylalkohol (l. c. p. 349) besitzt das Gesetz gleichfalls keine Gültigkeit. Es ist z. B.

für NaJ:	$m \cdot 10^4$	1552	541	180	60
	$K \cdot 10^3$	2,67	1,79	0,98	0,64

$\lambda$  und  $m$  festzustellen gesucht. Es ist dies bis zu einem gewissen Grade gelungen durch die Formel:

$$\lambda = \frac{a}{1 + b m^{1/2} + c \cdot m^{2/3}},$$

in welcher  $a, b, c$  Constanten sind. Dieselbe beherrscht die methylalkoholischen Lösungen, soweit sie zur Untersuchung kamen, vollständig; beim Aethylalkohol fallen die concentrirteren Lösungen heraus.

In den folgenden Tafeln, in welchen sich für die einzelnen Salze die Constanten  $a, b, c$  gegeben finden, ist beim Aethylalkohol die Molecülzahl vermerkt, von welcher ab die Formel gilt. Die Abweichungen betragen im Mittel ziemlich  $\frac{1}{2}$  Proc. und überschreiten 1 Proc. nur bei der vierten Lösung des Jodnatriums in Methylalkohol, bei welcher die Differenz zwischen dem beobachteten und dem berechneten Wert  $1\frac{1}{4}$  Proc. ausmacht.

## Aethylalkohol.

$m \cdot 10^4$	$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	KJ	NaJ	LiCl	$\text{AgNO}_3$	NaCl
	88,8	96,1	37,1	35,65	16,53	25,0	29,3
$a$	309	261	460	394	321	354	359
$b$	-0,584	-0,184	-0,679	0,991	1,04	-0,443	0,585
$c$	21,3	15,44	22,1	6,041	6,25	26,3	10,3

## Methylalkohol.

$a$	732	672	896	858	701	—	—
$b$	0,588	0,444	0,384	0,765	0,522	—	—
$c$	3,26	3,87	2,49	1,44	2,67	—	—

In der gegebenen Formel ist  $m^{1/2}$  nichts anderes als der reciproke Werth der mittleren Entfernung  $r$  zweier Salz-molecüle. Von Interesse ist, dass diese Grösse auch in den verdünnteren wässrigen Lösungen der einwerthigen Salze eine bedeutungsvolle Rolle inne hat. F. Kohlrausch<sup>1)</sup> findet, dass dieselben mit grosser Annäherung sich darstellen lassen durch die Gleichung:

$$\lambda = a - b \cdot \frac{1}{r}$$

Die in den Tafeln für  $a$  verzeichneten Werthe sind als die

1) l. c. p. 201.

Endwerthe anzusehen, welche die molecularen Leitfähigkeiten für eine unendliche grosse Verdünnung erreichen; denn für  $m = 0$  wird  $\lambda_{\infty} = \alpha$ .

#### Leitfähigkeit und Siedepunkterhöhung.

Arrhenius<sup>1)</sup> erklärt die Anomalien, welche wässrige Lösungen von Electrolyten in Bezug auf die moleculare Dampfdruckverminderung und Gefrierpunktserniedrigung zeigen, durch die Annahme eines mit wachsender Verdünnung zunehmenden Zerfalles der Salzmoecüle in ihre Ionen. Er setzt voraus, dass für die electrolytische Leitung nur die dissociirten Moecüle in Betracht kommen, und ist so im Stande, die Aenderung des osmotischen Druckes aus der electricischen Leitfähigkeit abzuleiten. Im ersten Bande der Zschr. f. phys. Ch. berechnet er das Verhältniss  $i$  des thatsächlichen vorhandenen osmotischen Druckes zu demjenigen, welcher bei normalen Verhalten zu erwarten wäre, einerseits aus der electricischen Leitfähigkeit, andererseits aus der Gefrierpunktserniedrigung und findet für beide Werthe eine ziemlich gute Uebereinstimmung. Indem ich des Näheren auf die vorgenannte Arbeit verweise, gebe ich im Folgenden eine entsprechende Doppelbestimmung von  $i$  für die alkoholischen Lösungen.

J. Wölfer<sup>2)</sup> hat für einige Salze die Siedepunkterhöhungen der äthylalkoholischen Lösungen bestimmt. Entnehmen wir seiner Arbeit für die entsprechenden Moecülzahlen die aus der Siedepunkterhöhung berechneten Moleculargewichte  $M'$ , so ergibt sich, wenn mit  $M$  die wirklichen Moeculargewichte bezeichnet werden:

$$i = \frac{M}{M'}.$$

Andererseits folgt aus der electricischen Leitfähigkeit

$$i = 1 + (x - 1) \alpha,$$

wo  $\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}$ <sup>3)</sup> zu setzen ist und  $k = 2$  (für die in Betracht kommenden einwerthigen Salze). Es entsteht folgende Tafel:

1) Arrhenius, Zschr. f. phys. Chem. 1. p. 631. 1887.

2) J. Wölfer Inaug.-Diss. Halle 1894.

3) Die Berechnung von  $\alpha$  geschieht unter der Annahme, dass das Postulat der Dissociationstheorie, dass bei electrolytischen Lösungen in äusserster Verdünnung sämtliche Moecüle in ihre Ionen zerfallen sind, für die äthylalkoholischen Lösungen zu Recht besteht.

	$p$	$i_s$	$\alpha$	$i_\lambda$		$p$	$i_s$	$\alpha$	$i_\lambda$
LiCl	0,90%	1,35	0,32	1,32	NaJ	2,14%	1,27	0,45	1,45
KJ	0,78	1,29	0,49	1,49	NaJ	0,68	1,51	0,56	1,56
KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1,07	1,18	0,27	1,27	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0,97	1,01	0,24	1,24
AgNO <sub>3</sub>	0,533	1,65	0,38	1,38					

Vergleichen wir die für  $i_s$  und  $i_\lambda$  gefundenen Werthe, so zeigt sich nur in drei Fällen eine annähernde Uebereinstimmung. Für das essigsäure Natron ist die Siedepunkterhöhung normal, während  $i_\lambda$  auf eine merkliche Dissociation hinweist. Es ist  $i_\lambda$  für 18° berechnet, wohingegen  $i_s$  für 78° gilt. Da der Temperaturcoefficient der Leitfähigkeit für die concentrirteren Lösungen verschieden von dem für die verdünnteren ist, so wird  $\alpha$  für die in Betracht kommenden Lösungen von der Temperatur abhängig sein. Inwieweit dieser Umstand eine grössere Uebereinstimmung der beiden Werthe von  $i$  bewirken kann, lässt sich allgemein aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial nicht ersehen. Jedenfalls jedoch erscheint es unwahrscheinlich, dass bei NaC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> der Werth von  $\alpha$  für 78° auf 0,01 herabsinkt.

Schlamp<sup>1)</sup> hat eine entsprechende Doppelbestimmung von  $i$  für Lösung in Propylalkohol durchgeführt. Er findet gleichfalls keine Uebereinstimmung und erklärt im Anschluss an Arrhenius die auftretende Abweichung durch eine theilweise Zusammenlagerung von inactiven Moleculen.

#### Vergleich der molecularen Endleitfähigkeiten in den verschiedenen Lösungsmitteln.

Stellen wir die Endwerthe  $\lambda_{(a)}$  und  $\lambda_{(m)}$ <sup>2)</sup> der molecularen Leitfähigkeiten im Aethyl- und Methylalkohol zusammen mit den von F. Kohlrausch für die wässrigen Lösungen gefundenen  $\lambda_{(w)}$ , so ergibt sich folgende Tabelle:

1) l. c. p. 27.

2) Die von J. Holland — l. c. p. 259 — im Methylalkohol untersuchten Electrolyte lassen wegen der geringen Zahl der Beobachtungen eine sichere Berechnung der Endwerthe nicht zu.

	KC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	KJ	NaJ	LiCl	AgNO <sub>3</sub>	NaCl	Mittel
$\lambda_{(a)}$	309	261	460	394	321	354	359	—
$\lambda_{(m)}$	732	672	896	858	701	—	—	—
$\lambda_{(w)}$	940	—	1220	—	960	1090	1030	—
$\lambda_{(m)}/\lambda_{(a)}$	2,37	2,57	1,95	2,18	2,18	—	—	2,25
$\lambda_{(w)}/\lambda_{(a)}$	3,04	—	2,65	—	2,99	3,08	2,87	2,92

Es werden also aus den äthylalkoholischen Leitfähigkeiten diejenigen der anderen Lösungsmittel durch Multiplication mit einem Factor erhalten, der für den Methylalkohol in der Nähe von 2,25, für Wasser in der Nähe von 2,92 liegt.<sup>1)</sup>

Aus der Thatsache, dass bei 7 von den untersuchten 9 Lösungen die moleculare Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung einem Grenzwerthe zustrebt, würde im Sinne der Theorie von Arrhenius zu folgern sein, dass die Dissociation in den verdünntesten Lösungen bereits eine nahezu vollständige geworden ist. Hiernach scheint es nicht angängig, den geringeren Werth der Endleitfähigkeit der alkoholischen Lösungen mit dem von Nernst<sup>2)</sup> aufgedeckten Zusammenhange zwischen Dissociationsgrad und Dielectricitätsconstante in Beziehung zu setzen.

Beim Aethylalkohol und beim Wasser, für welche die innere Reibung nicht sehr von einander abweichende Werthe aufweist —  $\eta_w/\eta_a = 0,861$  — zeigt sich ein ziemlich deutlicher Parallelismus zwischen der Leitfähigkeit und dem reciproken Werth des Moleculargewichts

$$\left( \frac{\lambda_w}{\lambda_a} = 2,92; \quad \frac{M_w}{M_a} = 2,56 \right);$$

beim Aethylalkohol und beim Methylalkohol, für welche die innere Reibung wesentlich verschieden ist, —  $\eta_m/\eta_a = 0,518$  —, ist dies weniger der Fall.

Jedenfalls darf auf Grund der vorstehenden Zahlen als sicher ausgesprochen werden, dass mit wachsendem Molecular-

1) Für LiCl und NaI in propylalkoholischer Lösung weist Schlamp — l. c. p. 25 — nach, dass der Endwerth der molecularen Leitfähigkeit ungefähr die Hälfte des entsprechenden Werthes in äthylalkoholischer Lösung ausmacht.

2) Nernst, Gött. Nachr. 1893, Hft. 12.

gewicht des Lösungsmittels die moleculare Endleitfähigkeit eines Electrolyten kleiner wird.

Der letztere Satz besitzt sehr wahrscheinlich auch für Essigsäure als Lösungsmittel Gültigkeit. Eine Lösung von essigsaurem Kali wies eine ungefähr viermal so geringe Leitfähigkeit als eine gleichprocentige äthylalkoholische Lösung desselben Salzes auf. Obgleich diese Untersuchungen noch nicht zum Abschluss gelangten, darf doch die eigenthümliche Thatsache hervorgehoben werden, dass hier mit zunehmender Verdünnung die moleculare Leitfähigkeit zunächst stark abnahm, um erst später wieder anzuwachsen. Ein ähnliches Verhalten ist von Cattaneo<sup>1)</sup> für Lösungen in Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen worden.

#### Zusammenstellung der hauptsächlichsten Ergebnisse.

1. Die molecularen Leitfähigkeiten der in Aethyl- und Methylalkohol untersuchten Electrolyte wachsen mit abnehmendem Lösungsgehalt; in äusserster Verdünnung nähern sie sich — ausgenommen bei  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{CaN}_2\text{O}_6$  in Aethylalkohol — einem Grenzwerte.

2. Die Endwerthe der molecularen Leitfähigkeiten für Aethyl- und Methylalkohol ergeben sich aus den entsprechenden Werthen für Wasser durch Multiplication mit einem Factor, der für den ersteren in der Nähe von 0,34, für den letzteren in der Nähe von 0,73 liegt. — Die electrische Leitfähigkeit nimmt mit wachsendem Moleculargewicht des Lösungsmittels ab.

3. Die Temperaturcoefficienten der äthylalkoholischen Lösungen wachsen mit zunehmender Verdünnung.

4. Bei dem Aethyl- und Methylalkohol ist — ebenso wie bei dem Wasser — für die höheren Verdünnungen der Temperaturcoefficient der electrischen Leitfähigkeit nicht wesentlich von dem der inneren Reibung verschieden.

5. Die untersuchten äthyl- und methylalkoholischen Lösungen fügen sich nicht dem Verdünnungsgesetz von Ostwald.

1) C. Cattaneo, Beibl. 18. p. 219. 1894.

6. Die Siedepunktserhöhung bei den äthylalkoholischen Lösungen auf Grund einer gleich einfachen Anschauung, wie bei den wässerigen Lösungen aus der electrischen Leitfähigkeit zu berechnen, erscheint nicht zulässig.

---

Zum Schluss sei es mir an dieser Stelle gestattet, Hrn. Prof. Dorn für die mir bei meinen Untersuchungen zu theil gewordene Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Halle, März, 1894.



## 7. Ueber die Strahlung electromagnetischer Energie im Raume; von Kr. Birkeland.

### Einleitung.

1. Wie bekannt hat Prof. Poynting — von den Maxwell'schen Gleichungen für ein electromagnetisches Feld ausgehend — eine Relation hergeleitet, welche zeigt, dass der Zuwachs an Energie innerhalb einer geschlossenen Fläche sich durch ein über dieselbe ausgedehntes Flächenintegral ausdrücken lässt.

Er findet nämlich<sup>1)</sup>:

$$(I) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial (S + W)}{\partial t} &= \frac{1}{4\pi A} \int [(NY - MZ) \cos(n, x) \\ &+ (LZ - NX) \cos(n, y) + (MX - LY) \cos(n, z)] d\omega. \end{aligned} \right.$$

$S$  bezeichnet hier die electromagnetische Energie,  $W$  die daraus in andere Form verwandelte Energie innerhalb unserer Fläche.  $XYZ$  und  $LMN$  sind beziehungsweise die Componenten der electrischen und magnetischen Kräfte  $E$  und  $H$  in den von Prof. Hertz benutzten Einheiten<sup>2)</sup>,  $A$  ist die reciproke Lichtschnelligkeit, und  $\cos(n, x)$  etc. sind die Richtungscosinusse für die Normale des Flächenelementes.

Prof. Poynting nimmt nun geradezu an, dass die Energiestrahlung durch jedes Flächenelement wirklich einer einfachen Elementzertheilung dieses Integrales entspricht, oder er definirt vielmehr die Energiestrahlung so, und indem er diese Annahme geometrisch interpretirt, gelangt er dazu die Energiestromung in einem Punkte durch einen Vector darzustellen:

$$(II) \quad J = \frac{E \cdot H \sin(E, H)}{4\pi A}.$$

Dieser Vector, den wir der Bezeichnung Prof. Poincaré's gemäss einen Strahlervector<sup>3)</sup> nennen, steht senkrecht auf die

1) Poynting, Phil. Trans. p. 343. 1884.

2) Hertz, Ausbreitung der electrischen Kraft. p. 212.

3) Poincaré, Electricité et Optique. 2. p. 187.

Ebene durch  $E$  und  $H$ , und ist als positiv zu rechnen nach der Richtung zu, in welcher sich eine rechtsdrehende Schraube bewegen wird, wenn der Kopf derselben auf kürzestem Wege von positivem  $E$  nach positivem  $H$  gedreht wird.

Interessant ist es, dass eine ähnliche Zertheilung von Integralen wie die oben angegebene sich auch als hinlänglich erwiesen hat, um von dem Standpunkte der Maxwell'schen Gleichungen Gesetze und nützliche Begriffe wiederzufinden, die den üblichen Theorien angehören, und die der älteren Anschauung von Kraftwirkung aus der Ferne ihren Ursprung verdanken. Man könnte das Ampère'sche Gesetz nennen, die Elementarvertheilung der electricischen Strömungen in Leitern und die der wahren und freien Electricität etc.

Dass nun die oben angegebene ziemlich mathematische Definition eines Strahlvectors ohne weiteres von einer physikalischen Wirklichkeit gedeckt werden wird, kann von vornherein nicht als gegeben betrachtet werden; schon Prof. Hertz spricht sich in seinem oben citirten Buche mit Vorbehalt<sup>1)</sup> über diesen Punkt aus.

Zwar werden wir nie bei unseren quantitativen Messungen über Energie Resultate erhalten, welche mit der Theorie Poynting's in Widerspruch stehen werden; dies kommt aber daher, dass wir Energiemengen nur innerhalb einer geschlossenen Fläche messen können, und hier kommt *das Flächenintegral* zur Anwendung, welches direct auf den Maxwell'schen Gleichungen beruht.

Dagegen wird man möglicherweise die Richtung des Energiestrahlvectors einer experimentellen Prüfung unterwerfen können, insofern man wenigstens die Fortpflanzung der electricischen und magnetischen Induction im Raume feststellen kann.

Der Energiestrahlvector wird nämlich nur solange unabhängig von allen sich im Felde bewegenden Inductionsröhren bleiben, wie man der inneren Mechanik unwissend gegenübersteht, welche sich in den electricischen und magnetischen Erscheinungen zu erkennen gibt, d. h. solange man sich keine vollständige mechanische Anschauung darüber *gebildet hat*.

Zur Erläuterung diene folgendes Beispiel:

1) Hertz, Abh. p. 234.

Es bewege sich im leeren Raume eine homogene Kugel, die keinen äusseren Einwirkungen unterworfen ist.

Jeder wird dann sagen, dass die vorhandene kinetische Energie genau der geradlinigen Bahn der sich im Raume bewegenden Kugel folgt. Es ist in diesem Falle klar, wieviel Energie jedes Flächenelement durchsetzt und wie man einen Strahlvector auf natürlicher mechanischer Grundlage definiren kann. Wirkt aber eine Kraft auf diese Kugel, z. B. die Gravitation von einem anderen jetzt im Raume gedachten Körper, so wird die Frage der Energiestrahlung sofort sehr mystisch.

Zwei Wege scheinen dann möglich zu sein.

*Entweder* kann man *mathematisch*, und zwar wie im Folgenden ersichtlich, auf unendlich verschiedene Weise die Energiestrahlung so definiren, dass in jedem Augenblick sich die richtige Menge Energie innerhalb jeder betrachteten geschlossenen Fläche sich befindet, *oder* man muss eine mechanische Erklärung der wirkenden Kraft suchen — wie es Le Sage<sup>1)</sup> gethan hat —, wobei es denkbar ist, dass man zu der Möglichkeit einer *mechanischen Definition* des Strahlvectors zurückkommt.

Ich habe diese Theorie Le Sage's erwähnt, weil die sich mit ungeheurer Geschwindigkeit fortbewegenden „ultramundanen Corpuskeln“ einen gerade so unmittelbaren Eindruck der Energiestrahlung in uns hervorrufen, wie es früher die von keinen äusseren Einwirkungen beeinflusste träge Kugel gethan hat.

Leider können diese Betrachtungen hier nicht weiter durchgeführt werden, weil, wie es Maxwell in seiner Abhandlung „Atom“<sup>2)</sup> gezeigt hat, man bei einem näheren Eingehen auf Le Sage's Theorie auf bedeutende Schwierigkeiten in Bezug auf das Princip der Erhaltung der Energie stösst.

Was nun die Fortpflanzung der oben besprochenen Inductionen durch das Medium hindurch betrifft, so geben uns schon die Hertz'schen Versuche recht klare Vorstellungen darüber.

1) Le Sage, Lucrèce Newtonien (Nouv. mém. de l'acad. de Berlin 1782).

2) Maxwell, Scientific papers p. 475 ff.

Es handelt sich hier zwar nur um Inductionen, die senkrecht zu ihrer Richtung mit Lichtgeschwindigkeit sich fortpflanzen, und wir haben gelehrt, dass die electricischen Wellen den gewöhnlichen Gesetzen der Lichtwellen folgen, was dann in Einklang mit der electromagnetischen Lichttheorie steht.

Einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> von Hrn. Sarasin und mir zufolge scheint nun aber doch die Möglichkeit gegeben zu sein, auch die Fortpflanzung *solcher* Inductionsrohren feststellen zu können, die sich nach viel complicirteren Gesetzen im Raume bewegen.

Theoretisch ist die Bewegung von Inductionsrohren zuerst von Prof. Poynting behandelt worden, welcher in einer späteren Arbeit<sup>2)</sup> versucht „to make assumptions as to the transfer of the electric and magnetic inductions — the electric and magnetic conditions — through the medium.“

Auf drei Principen bauend, deren zwei letzte mit der oben angegebenen Definition der Energiestrahlung gewissermassen in Einklang gebracht sind, entwickelt er hier eine Theorie über die Erzeugung des electromagnetischen Feldes mittels selbständiger Bewegung elektrischer und magnetischer Inductionsrohren eine Theorie, die in mathematischen Form eingekleidet den Maxwell'schen Gleichungen ähnliche ergibt.

Es ist indes kein Versuch gemacht worden, einen Strahlvector für Energie direct aus den neuen Vorstellungen zu definiren.

Später hat J. J. Thomson eine Theorie entwickelt<sup>3)</sup> mit ähnlichen Vorstellungen über die Vorgänge im electromotorischen Felde, welche direct zu den Gleichungen Maxwell's führen; diese Vorstellungen sind jedoch in keine Verbindung mit Energiestrahlung gesetzt.

Ich gedenke gegenwärtig nach einigen Bemerkungen über Zusammensetzung von Strahlvectors zu versuchen, *die allgemeinste Form eines Strahlvectors darzustellen, sowie eine Bedingung dafür anzugeben, dass sich derselbe auf den Poynting'schen reducirt als den einzig möglichen, der mit den Maxwell'schen Gleichungen übereinstimmt.*

1) Birkeland und Sarasin, Compt rend. 117. (6. Nov. 1893).

2) Poynting, Phil. Trans. 2. p. 277. 1885.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) 31. p. 19. 1891.

## 2. Bemerkungen über Zusammensetzung von Strahlvectors.

Bei Zusammensetzung von Strahlenvectors  $J$  (vgl. (II)) ist gewisse Vorsicht erforderlich. Um das Folgende klar zu machen, wollen wir ein Beispiel behandeln, welches auf den ersten Blick ein Paradoxon zu enthalten scheint; bei dieser Untersuchung werden wir zur Darstellung einer Invariante geführt, die bei Zusammensetzung solcher Vectors eine Rolle spielt.

Gesetzt, wir haben vor der Zeit  $t_0$  ein electromagnetisches Feld, das innerhalb eines gewissen Abstandes vom Nullpunkt als allein definiert durch einen electricischen und einen magnetischen Pol betrachtet werden kann.

Infolge dessen existiren in einem willkürlichen Punkt  $P$  im Felde eine electricische Kraft  $E_1$  und eine magnetische Kraft  $H_1$  (vgl. Fig.). Der dazu gehörende Strahlvector  $J_1$  wird senkrecht auf die Ebene des Papiers von oben nach unten gerichtet sein.

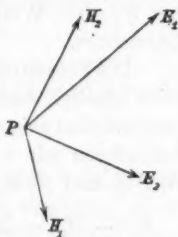
Um die Zeit  $t_0$  kommt aus der Ferne ein elektrischer Wellenzug in dem Punkt an, von dem wir annehmen, dass er um die Zeit  $t_0 + \tau$  in  $P$  eine electricische Kraft  $E_2$  und eine darauf senkrechte magnetische Kraft  $H_2$  hat, beide in der Ebene ( $E_1 H_1$ ) befindlich und von solcher Grösse und Richtung, dass der entsprechende Strahlvector  $J_2$  dem  $J_1$  gleich und direct entgegengesetzt wird. Die Bedingung hierfür ist, dass:

$$E_2 H_2 = E_1 H_1 \sin(E_1 H_1) \text{ ist.}$$

Es fragt sich dann: wird die totale Strahlung durch ein Flächenelement im Punkte  $P$  um diese Zeit gleich 0 sein?

Um die Frage nach der Theorie Poynting's zu beantworten, haben wir zuerst die Resultanten von  $E_1, E_2$  und  $H_1, H_2$  zu suchen, die wir bez.  $E$  und  $H$  nennen werden; davon wird der Strahlvector  $J$  gebildet, der hier von Null in der Regel verschieden sein wird.

Dieses Resultat widerspricht indess nicht, wie es einen Augenblick scheinen könnte, dem, welches wir bei Betrachtung der Partialstrahlungen erhalten; es ist nämlich nöthig, alle



möglichen Combinationen je einer electricischen und einer magnetischen Kraft durch den Punkt zu bilden und so die entsprechenden Partialstrahlvectors zu suchen.

Wir haben die Kraftsysteme  $E_1 H_1$  und  $E_2 H_2$  betrachtet; übrig bleiben denn die Systeme  $E_1 H_2$  und  $E_2 H_1$  und es ist die geometrische Summe der aus diesen vier Sätzen entstandenen Partialvectors, welche dem totalen Vector  $EH \sin(EH)$  gleich sein soll.

Man sieht leicht ein, dass Widersprüche oben angeführter Art überhaupt nie entstehen können, indem man ganz allgemeingültig beweisen kann, dass, wenn sich in einem Punkte  $P$  die electricischen  $E_1 \dots E_n$  und die magnetischen  $H_1 \dots H_m$  mit respectiven Resultanten  $E$  und  $H$  finden, immer:

$$(III) \quad E \cdot H \sin(EH) = \sum E_i H_j \sin(E_i H_j) \cos \varphi_{ij} \quad \begin{matrix} i = 1 \dots n \\ j = 1 \dots m \end{matrix}$$

wo  $\varphi_{ij}$  den Winkel zwischen den Ebenen  $(EH)$  und  $(E_i H_j)$  bezeichnet.

Die Totalstrahlung durch eine Fläche senkrecht auf die  $X$ -Axe wird nämlich dem Ausdrücke Poynting's gemäss  $(NY - MZ)$  proportional sein (weil  $\cos(n, x) = 1$  und  $\cos n, y = \cos n, z = 0$ ); bezeichnen wir nun die Projectionen von bez.  $E_i$  und  $H_j$  mit  $X_i Y_i Z_i$  und  $L_j M_j N_j$ , so werden:

$$NY - MZ = \sum N_j \cdot \sum Y_i - \sum M_j \cdot \sum Z_i = \sum (N_j Y_i - M_j Z_i)$$

mit entsprechenden Gleichungen für die übrigen Axen.

Die totale Strahlung von Energie parallel mit den Axen ist folglich gleich der Summe aller möglichen Partialstrahlungen längs denselben, und wir sehen, dass:  $\sum E_i H_j \sin(E_i H_j) \cos \varphi_{ij}$  constant gleich  $EH \sin(EH)$  ist.

Gleichung (III) kann mit Vortheil auch geometrisch interpretirt werden, indem man bemerkt, dass  $E_i H_j \sin(E_i H_j)$  den Flächeninhalt des von den Vectors  $E_i$  und  $H_j$  gebildeten Parallelogrammes bezeichnet; der so entstandene Satz hängt mit folgendem bekannten Theorem von Chasles<sup>1)</sup> sehr nahe zusammen: Wie man auch ein System von Kraftvectors  $P_1 \dots P_n$  auf zwei damit äquivalente  $F$  und  $\Phi$  reducirt, so ist das Tetraeder  $(F\Phi)$  constant und gleich der algebraischen

1) S. Appell, *Mecanique rationelle* 1. p. 24. Paris, 1893.

Summe aller durch paarweise Combination der Vektoren  $P$  entstandenen Tetrader.

Werden nämlich die früher zusammenfallenden Endpunkte von  $E$  und  $H$  um eine unendlich kleine Strecke  $h$  verrückt, sodass  $h$  auf der alten Ebene  $(E, H)$  senkrecht steht, so wird uns der Chasles'sche Satz folgende Gleichung geben, wenn Grössen höherer Ordnung nicht berücksichtigt werden:

$$\frac{1}{6} h \cdot E \cdot H \sin(E, H) = \frac{1}{6} h \cdot \sum E_i H_j \sin(E_i H_j) \cos \varphi_{ij},$$

und wir finden so unsere Gleichung (III) wieder.

**Die allgemeinste Form eines Strahlvectors nach dem  
Integral Poynting's.**

3. Wir nehmen für die folgende Entwicklung unseren Ausgangspunkt in der Gleichung Poynting's für die Energiestrahlung durch eine geschlossene Fläche:

$$(I) \left\{ \frac{\partial(S+W)}{\partial t} = \frac{1}{4\pi A} \int [(NY - MZ) dy dz + (LZ - NX) dz dx + (MX - LY) dx dy] \right.$$

Wie oben gesagt, nimmt Prof. Poynting einfach an, dass die mit der  $X$ -Axe parallele Elementarstrahlung gleich  $1/4\pi A(NY - MZ)$  ist und entsprechend für die übrigen Axen. Selbstverständlich wird man da, über eine jede Fläche integrierend  $\partial(S+W)/\partial t$  für den Raum innerhalb der Fläche wiederfinden.<sup>1)</sup>

Nichts hindert indess, dass man auf der rechten Seite der Poynting'schen Gleichung ein Integral hinzufügt, das über eine jede Fläche ausgedehnt gleich Null ist.

Wird z. B. das Integral:

$$(a) \quad \int B dy dz + C dz dx + D dx dy$$

1) Hr. W. Wien hat in einer interessanten Arbeit (Wied. Ann. 45. p. 685. 1892) versucht, den originellen Griff Poyntings auch für andere Zweige der Physik als die Electricitätstheorie nützlich zu machen. Je complicirter indessen die in jedem Fall erlangten mathematischen Formen des mathematisch definirten Strahlvectors werden, um so zwingender drängt sich uns die Frage auf, ob diese angegebenen Formen auch überall die einfachsten möglichen sind.



hinzugefügt, wo  $B$ ,  $C$  und  $D$  Functionen von  $xyz$  und  $t$  sind, so ist die Bedingung dafür, dass dieses über eine jede Fläche ausgedehnt gleich Null werden soll, dass:

$$\frac{\partial B}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial D}{\partial z} = 0$$

für jeden Punkt im Raum ist.

Wie bekannt besteht nämlich allgemein die Beziehung:

$$\int B dy dz + C dz dx + D dx dy = \int \left( \frac{\partial B}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial D}{\partial z} \right) dx dy dz.^1)$$

Das letztere Integral, das über den von unserer Fläche eingeschlossenen Raum ausgedehnt ist, kann nicht immer gleich Null sein, wenn nicht die oben angegebene Bedingung erfüllt ist.

Wird nun das Integral ( $\alpha$ ), multiplicirt mit  $1/4\pi A$ , mit dem Oberflächenintegral in Gleichung (I') vereinigt, so sehen wir, dass die gewöhnliche Elementarstrahlung längs der  $X$ -Axe die Form:

$$\frac{1}{4\pi A} (B + NY - MZ)$$

erhält, mit entsprechenden Ausdrücken für die übrigen Axen, indem wir nämlich mit dieser Annahme  $\partial(S + W)/\partial t$  auch für jeden von einer beliebigen Fläche eingeschlossenen Raum wiederfinden.

Die Function  $B$ ,  $C$ ,  $D$  können, wie man sieht, einen sehr allgemeinen Charakter haben; man wird ihnen indess schon von vornherein die Beschränkung auferlegen können, dass sie nur solche Parameter enthalten sollten, die dem electromagnetischen Felde angehören, welches betrachtet wird.

Betrachten wir ferner, wie die Zeit in unser Function  $B$ ,  $C$  und  $D$  eingehen muss.

Gleichung (I') gilt zu einer jeden Zeit, folglich muss das Integral ( $\alpha$ ) zu jeder Zeit gleich Null sein.

Wir setzen:

$$(\beta) \quad \begin{cases} B = \sum B_i t^i \\ C = \sum C_i t^i \\ D = \sum D_i t^i \end{cases}$$

1) S. E. Picard, *Traité d'Analyse*. 1. p. 136.

Es wird angenommen, dass  $B$ ,  $C$  und  $D$  analytische Functionen sind; alle nöthigen Convergenzbedingungen werden vorausgesetzt.

Soll das Integral ( $\alpha$ ) immer Null sein, so muss immer:

$$\sum \left( \frac{\partial B_\lambda}{\partial x} + \frac{\partial C_\lambda}{\partial y} + \frac{\partial D_\lambda}{\partial z} \right) t^\lambda = 0,$$

also müssen den Abel'schen Untersuchungen zufolge sämtliche Gleichungen:

$$(\gamma) \quad \frac{\partial B_\lambda}{\partial x} + \frac{\partial C_\lambda}{\partial y} + \frac{\partial D_\lambda}{\partial z} = 0$$

bestehen.

Enthalten  $B_\lambda$ ,  $C_\lambda$  und  $D_\lambda$  wieder einen Parameter, dem electromagnetischen Felde zugehörend, so müssen, da Gleichung (I') für alle Felder gilt, folglich für jeden Werth dieses Parameters, diese  $B_\lambda$ ,  $C_\lambda$  und  $D_\lambda$  wieder durch Potenzreihen nach dem Parameter wie das System ( $\beta$ ) ausgedrückt werden können, sodass die Coefficienten Bedingungsgleichungen befriedigen, welche dem System ( $\gamma$ ) ähnlich sind.

Wir gelangen also zu dem Resultate, dass, wenn  $J_x$ ,  $J_y$ ,  $J_z$  die Componenten von  $J$  bezeichnen, der allgemeinste Strahlenvector der aus der Poynting'schen Gleichung definirt wird, bestimmt durch die Relationen:

$$(II') \quad \begin{cases} J_x = \frac{1}{4\pi A} [\sum B_\lambda t^\lambda + NY - MZ] \\ J_y = \frac{1}{4\pi A} [\sum C_\lambda t^\lambda + LZ - NX] \\ J_z = \frac{1}{4\pi A} [\sum D_\lambda t^\lambda + MX - LY] \end{cases}$$

Man kann nun zwar immer, ohne jemals mit experimentellen Thatsachen in Widerspruch zu kommen, eine Energiestrahlung annehmen, die je einem dieser unendlich vielen, eben definirten Strahlvectors entspricht, weil alle jedem Raumelemente zu jeder beliebigen Zeit die geforderte Menge Energie ertheilen.

Wenn man den Poynting'schen Vector annimmt, hat man eine bestimmte Wahl aus dieser Mannichfaltigkeit getroffen, und zwar eine einfache.

Ueberhaupt muss das leitende Princip bei einer solchen mathematischen Definition der Energiestrahlung sein, dem Strahlvector die einfachste analytische Form so zu geben, dass er gleichzeitig in dem einfachsten Zusammenhang mit den elementaren Vektoren steht, welche zur Bestimmung des electromagnetischen Feldes dienen. Es würde z. B. keinem sehr passen, wenn im Falle einer ebenen Lichtwelle im isotropen Medium der Strahlvector nicht in die Richtung des Lichtstrahles fiel.

Nun ist es aber auch denkbar, dass man einmal einen anderen Weg — einen natürlicheren mechanischen Weg — wird einschlagen können, um die Energiestrahlung im Raume zu definiren. Um dies klarer zum Ausdruck zu bringen, möge ein einfacher Fall behandelt werden.

Nehmen wir an, dass ein isotropes Medium von electrischen Kraftrohren so durchlaufen wird, dass in jedem Punkte alle Kraftrohre sich mit ein und derselben Geschwindigkeit bewegen, so wird J. J. Thomson's Theorie<sup>1)</sup> zufolge eine magnetische Kraft hervorgerufen mit den Componenten:

$$(T) \quad \begin{cases} \alpha = 4\pi(vh - wg) \\ \beta = 4\pi(wf - uh) \\ \gamma = 4\pi(ug - vf) \end{cases}$$

( $fgh$ ) sind die Componenten der „Polarisation“ und ( $uvw$ ) die Componenten der gemeinsamen Geschwindigkeit der Inductionsrohre.

Es sei weiter die electromotorische Kraft im Felde nur der Bewegung der Kraftrohre zuzuschreiben, dann müssen diese sich nach Thomson<sup>2)</sup> rechtwinkelig zu ihrer Längsrichtung mit Lichtgeschwindigkeit fortbewegen, d. h.

$$f \cdot u + g \cdot v + h \cdot w = 0 \quad \text{und} \quad u^2 + v^2 + w^2 = \frac{1}{K \cdot \mu}.$$

In Betreff der Bewegung der Energie in diesem Felde hat unser Fall eine gewisse Aehnlichkeit mit dem von uns früher erwähnten, wo sich eine träge Kugel in einem von „Corpuskeln“ frei gedachten Raume bewegt.

1) J. J. Thomson, Recent Researches in Electricity and Magnetism. p. 8. 1893.

2) l. c. p. 11.

Es leuchtet sofort ein, dass die Kraftrohre — wie früher die Kugel — die Eigenschaft haben, ihre ganze Energie mit sich fortzunehmen.

Die electrische Energie:

$$\frac{2\pi}{K} (f^2 + g^2 + h^2) dx dy dz,$$

sowie die magnetische:

$$\frac{\mu}{8\pi} (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) dx dy dz$$

bewegen sich dann mit einer Geschwindigkeit, deren Componenten  $u, v, w$  sind.

Wir müssen also unseren Strahlvector so definiren, dass seine Componenten nach der  $X$ -Axe bestimmt werden durch die Gleichung:

$$\begin{aligned} J_x \cdot dy dz &= \frac{2\pi}{K} (f^2 + g^2 + h^2) \cdot u \cdot dy \cdot dz + \frac{\mu}{8\pi} (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) \cdot u \cdot dy \cdot dz \\ &= \frac{4\pi}{K} (f^2 + g^2 + h^2) \cdot u \cdot dy \cdot dz, \end{aligned}$$

weil

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{8\pi} (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) &= \frac{1}{2} [a(vh - wg) + b(wf - uh) + c(ug - vf)] \\ &= \frac{1}{2} [f(wb - vc) + g(uc - wa) + h(va - ub)] = \frac{2\pi}{K} (f^2 + g^2 + h^2) \end{aligned}$$

ist. Aus dem System (T) und der Gleichung  $fu + gv + hw = 0$  folgt aber:

$$u = \frac{g\gamma - h\beta}{4\pi(f^2 + g^2 + h^2)}.$$

Dies in den Ausdruck für  $J_x$  eingeführt ergibt:

$$J_x = \frac{1}{K} (g\gamma - h\beta),$$

der mit der Hertz'schen Bezeichnung dem Poynting'schen Ausdrucke:

$$J_x = \frac{1}{4\pi A} (NY - MZ)$$

identisch wird.

Für die anderen Axen ergeben sich entsprechende Resultate.

1) Die Buchstaben haben überall dieselbe Bedeutung wie bei Thomson (l. c.).

Zur Zeit sind wir leider noch nicht im Stande, die Energiestrahlung ganz allgemein auf mechanische Weise zu definiren. Die Schwierigkeiten für eine allgemeine Definition sind leicht einzusehen, wenn man z. B. in dem eben genannten isotropen Medium ausser den beweglichen Kraftröhren ( $f, g, h$ ) noch ruhende ( $f_1, g_1, h_1$ ) annimmt, welche also statischen Ladungen im Felde entsprechen.

In diesem Falle kann man nicht mehr sagen, dass die Kraftrohre ihre ganze Energie mit sich fortführen, weil die electriche Energie pro Volumeneinheit nicht gleich:

$$\frac{2\pi}{\kappa}(f^2 + g^2 + h^2) + \frac{2\pi}{K}(f_1^2 + g_1^2 + h_1^2),$$

sondern gleich

$$\frac{2\pi}{K}(f + f_1)^2 + (g + g_1)^2 + (h + h_1)^2$$

ist, welche beiden Ausdrücke einander nur dann gleich sind, wenn die beweglichen Kraftrohre im betrachteten Augenblicke rechtwinkelig zu den festen stehen.

In der That wirken Kräfte zwischen den verschiedenartigen Kraftröhren, wodurch die Frage der Energiestrahlung auf ähnliche Weise complicirt wird, wie wenn in unserem früheren Beispiele die träge Kugel äusseren Einwirkungen unterworfen wurde.

Hieraus ersehen wir, dass wir, um eine mechanische Definition unseres Strahlvectors zu ermöglichen, erst genau mit der ganzen inneren Mechanik des electromagnetischen Feldes bekannt sein müssen. Eine mechanische Auffassung der Energiestrahlung scheint mit dem Begriff der potentiellen Energie unvereinbar zu sein; wenn man im Stande wäre, alle Energie als kinetische aufzufassen, so wäre damit auch vielleicht eine mechanische Definition der Energiestrahlung gegeben.

#### 4. Ein Fall, wo der allgemeinste Strahlvector sich auf den Poynting'schen reducirt.

Wir gehen jetzt dazu über, folgenden Satz zu beweisen:

Wird dem allgemeinen, durch System (II') mathematisch definirten Strahlvector die Beschränkung auferlegt, nur eine Function der an der Stelle vorhandenen electriche und magnetischen Kräfte ohne additive Constante zu sein, so ist die Poynting'sche

*Definition die einzige, die mit den Maxwell'schen Gleichungen in Einklang steht.*

Da die Componenten des Strahlvectors der Bedingung gemäss sich als eine Function von  $X, Y, Z, L, M, N$  ausdrücken lassen, die Beschränkung erfüllend mit sämmtlichen diesen Grössen zu verschwinden, so sind zufolge dem Gleichungssystem (II') auch  $\sum B_\lambda t^\lambda$ ,  $\sum C_\lambda t^\lambda$  und  $\sum D_\lambda t^\lambda$  solche Functionen derselben Variabeln.

Wir können also:

$$B = \sum B_\lambda t^\lambda = f_1(XYZLMN)$$

$$C = \sum C_\lambda t^\lambda = f_2(XYZLMN)$$

$$D = \sum D_\lambda t^\lambda = f_3(XYZLMN)$$

setzen, und die Bedingung dafür, dass das Integral ( $\alpha$ ) gleich Null ist:

$$\frac{\partial B}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial D}{\partial z} = 0$$

kann geschrieben werden:

$$(A) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial f_1}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial f_1}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial x} + \frac{\partial f_1}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial x} + \frac{\partial f_1}{\partial L} \frac{\partial L}{\partial x} \\ + \frac{\partial f_1}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial x} + \frac{\partial f_1}{\partial N} \frac{\partial N}{\partial x} + \frac{\partial f_2}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial y} + \frac{\partial f_2}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial y} \\ + \frac{\partial f_2}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial y} + \frac{\partial f_2}{\partial L} \frac{\partial L}{\partial y} + \frac{\partial f_2}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial f_2}{\partial N} \frac{\partial N}{\partial y} \\ + \frac{\partial f_3}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{\partial f_3}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial z} + \frac{\partial f_3}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial z} + \frac{\partial f_3}{\partial L} \frac{\partial L}{\partial z} \\ + \frac{\partial f_3}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial z} + \frac{\partial f_3}{\partial N} \frac{\partial N}{\partial z} = 0. \end{array} \right.$$

Diese Gleichung soll in jedem Punkte eines in Uebereinstimmung mit den Maxwell'schen Gleichungen bestimmten electromagnetischen Feldes bestehen; wir werden sehen, dass  $f_1$ ,  $f_2$  und  $f_3$  sich hieraus bestimmen lassen.

Wählen wir zuerst ein allein durch die Wirkung willkürlich vertheilter electricischer und magnetischer Pole entstandenes Feld. Dieses wird dann den Maxwell'schen Gleichungen gemäss durch zwei Potentiale, ein electricisches

$$\varphi = \sum \frac{e_i}{r_i}$$

und ein magnetisches

$$\psi = \sum \frac{m_j}{r_j}$$

vollständig charakterisirt sein, wo  $r_i$  der Abstand von dem betrachteten Punkte  $(xyz)$  bis zum Pole  $(a_i b_i c_i)$  ist:

$$r_i = \sqrt{(x - a_i)^2 + \dots (z - c_i)^2}.$$

Von diesen Potentialen werden bekanntlich die Kräfte und ihre Ableitungen hergeleitet; unten sind die Formen nur in Betreff  $\varphi$  aufgeführt, indem sie für  $\psi$  absolut analog sind.

$$(\varphi) \left\{ \begin{aligned} X &= -\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \sum \frac{e_i(x - a_i)}{r_i^3}; & \frac{\partial X}{\partial x} &= -3 \sum \frac{e_i(x - a_i)^2}{r_i^5} + \sum \frac{e_i}{r_i^3} \\ Y &= -\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \sum \frac{e_i(y - b_i)}{r_i^3}; & \frac{\partial Y}{\partial y} &= -3 \sum \frac{e_i(y - b_i)^2}{r_i^5} + \sum \frac{e_i}{r_i^3} \\ Z &= -\frac{\partial \varphi}{\partial z} = \sum \frac{e_i(z - c_i)}{r_i^3}; & \frac{\partial Z}{\partial z} &= -3 \sum \frac{e_i(z - c_i)^2}{r_i^5} + \sum \frac{e_i}{r_i^3} \\ \frac{\partial X}{\partial y} &= \frac{\partial Y}{\partial x} = -3 \sum \frac{e_i(x - a_i)(y - b_i)}{r_i^5} \\ \frac{\partial X}{\partial z} &= \frac{\partial Z}{\partial x} = -3 \sum \frac{e_i(x - a_i)(z - c_i)}{r_i^5} \\ \frac{\partial Y}{\partial z} &= \frac{\partial Z}{\partial y} = -3 \sum \frac{e_i(y - b_i)(z - c_i)}{r_i^5} \end{aligned} \right.$$

Ausser den in obenstehenden Gleichungen schon angedeuteten Relationen zwischen den Kraftderivaten besteht noch immer die Gleichung:

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0;$$

sonst sind aber gewöhnlich die Kräfte und ihre Ableitungen voneinander unabhängig.

Werden diese Relationen zwischen den Kraftderivate in unsere Gleichung (A) eingeführt, so erhält man durch Ordnung:

$$(a) \left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial Y}{\partial x} \left( \frac{\partial f_1}{\partial Y} + \frac{\partial f_2}{\partial X} \right) + \frac{\partial Z}{\partial x} \left( \frac{\partial f_1}{\partial Z} + \frac{\partial f_2}{\partial X} \right) + \frac{\partial Y}{\partial y} \left( \frac{\partial f_2}{\partial Y} - \frac{\partial f_1}{\partial X} \right) \\ &\quad + \frac{\partial Z}{\partial y} \left( \frac{\partial f_2}{\partial Z} + \frac{\partial f_3}{\partial Y} \right) + \frac{\partial Z}{\partial z} \left( \frac{\partial f_2}{\partial Z} - \frac{\partial f_1}{\partial X} \right) \\ &\quad + \frac{\partial M}{\partial X} \left( \frac{\partial f_1}{\partial M} + \frac{\partial f_2}{\partial L} \right) + \frac{\partial N}{\partial x} \left( \frac{\partial f_1}{\partial N} + \frac{\partial f_3}{\partial L} \right) \\ &\quad + \frac{\partial M}{\partial y} \left( \frac{\partial f_2}{\partial M} - \frac{\partial f_1}{\partial L} \right) + \frac{\partial N}{\partial Y} \left( \frac{\partial f_2}{\partial N} + \frac{\partial f_3}{\partial M} \right) \\ &\quad + \frac{\partial N}{\partial z} \left( \frac{\partial f_2}{\partial N} - \frac{\partial f_1}{\partial L} \right) = 0. \end{aligned} \right.$$



Diese Gleichung soll für einen jeden gewöhnlichen Punkt eines Feldes gelten, wo die electricischen und magnetischen Pole in irgend welcher Weise vertheilt sind.

Wir betrachten das Verhältniss in einem bestimmten, aber willkürlich gewählten Punkte  $(x_0, y_0, z_0)$  eines gewissen, willkürlich gegebenen Feldes, welches wir im Folgenden aus leicht erklärlichen Gründen als Standardfeld bezeichnen.

Die Coefficienten der Kraftderivate in Gleichung (a): die in Klammern eingeschlossenen Grössen sind nur Functionen der Kraftcomponenten allein, und wir werden zeigen, dass diese Klammerausdrücke unter den oben willkürlich gewählten Verhältnissen sämmtlich Null sein müssen.

Für unser Standardfeld haben alle in Gleichung (a) eingehenden Grössen eine bestimmte, unveränderliche Bedeutung.

Wir betrachten nun einen Augenblick das Verhältniss in einem neuen Felde so gebildet, dass es in einem besonderen Verhältniss zu unserem ursprünglichen steht.

Wir wollen nämlich electricische und magnetische Pole in solcher Weise und in solcher Anzahl im Raume vertheilen, dass im Punkte  $(x_0, y_0, z_0)$ <sup>1)</sup> sämmtliche Kraftcomponenten dieselben bleiben, wie in unserem Standardfelde, und so, dass sämmtliche Kraftderivate der Gleichung (a) bis auf  $\partial Y / \partial x$  auch unverändert bleiben.

Dass dies möglich ist, sieht man leicht aus den obenstehenden Gleichungen ( $q$ ) ein; wenn man auf die stets bestehenden Relationen Rücksicht genommen hat, kann man sich im Uebrigen so einrichten, dass die Kräfte und Kraftderivate in einem Punkte willkürlich gegebene Werthe annehmen.

In unserem neuen Felde besteht also eine Gleichung, die in allem,  $\partial Y / \partial x$  ausgenommen, mit Gleichung (a) für unser Standardfeld identisch ist; aus diesen Gleichungen geht dann als nothwendige Folgerung hervor, dass

$$\frac{\partial f_1}{\partial Y} + \frac{\partial f_2}{\partial X} = 0$$

1) Man könnte auch einen anderen willkürlichen Punkt  $x, y, z$  im neuen Felde wählen; dadurch gewinnen wir aber nichts, da wir schon vollständige Freiheit über  $a_i, b_i, c_i$  haben, und in die Ausdrücke für Kräfte und Kraftderivate immer  $(x - a_i), (y - b_i), (z - c_i)$  eingehen.

ist. In ähnlicher Weise beweist man nun, dass die übrigen Parenthesen Null sein müssen. Man construirt sich nur ein Feld, das in dem betrachteten Punkte die selben Kraftcomponenten und Kraftderivate *bis auf eins* haben, wie im Standardfelde.

Aus Gleichung (a) fürs ursprüngliche Feld und aus der entsprechenden Gleichung für unser neues wird dann gefolgert, dass der Coefficient des variirten Kraftderivats Null ist.

So erhält man zehn homogene Gleichungen zwischen den partiellen derivirten der unbekannten Functionen  $f_1$ ,  $f_2$  und  $f_3$  in Betreff der Kraftcomponenten.

Man kann indess noch zwei Relationen erhalten, wenn man ein Feld discutirt, wo die Kräfte zwar noch im Besitze eines Potentials sind, welches aber dadurch entstanden ist, dass freie Electricität und freier Magnetismus nach einem willkürlichen Gesetze verbreitet sind.

Eigentlich wäre es nicht nöthig, die vorhergehende discontinuirliche Vertheilung zu besprechen; die Ausführungen sind aber daselbst leichter zu durchschauen, und ausserdem wird die parallele Behandlung beider Fälle zeigen, wie es für die vollständige Bestimmung der Functionen  $J_x J_y J_z$  nöthig ist, Punkte im Raume zu betrachten, wo die solenoidalen Gleichungen:

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z} = 0$$

nicht mehr bestehen.

Das Feld wird als vollkommen bestimmt angenommen durch die Potentialfunctionen:

$$\varphi = \int \frac{\rho(a b c) d\tau}{r} \quad \text{und} \quad \psi = \int \frac{\sigma(a b c) d\tau}{r},$$

wo  $r = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}$ . Die Integrationen werden mit Bezug auf  $a, b, c$  über einen Raum mit willkürlicher Begrenzung ausgeführt, und die Dichten  $\rho$  und  $\sigma$  sind willkürlich gegebene Functionen derselben Coordinaten;  $d\tau$  ist das Raumelement. —

Nach wie vor wollen wir im Folgenden nur die Verhältnisse für die Function  $\varphi$  besprechen, da diejenigen für  $\psi$  vollständig analog sind.

Wenn man  $\varphi$  deriviren soll, muss jetzt, wie bekannt, besondere Rücksicht auf die nächste Umgebung des betrachteten Punktes  $(x_0 y_0 z_0)$  genommen werden, wo  $r$  also Null werden kann. Man beschreibt um den Punkt eine kleine Kugel; die beiden Theile des Feldes werden dann für sich betrachtet, und man sucht gegen welche Grenzen die betrachteten Grössen sich bewegen, wenn der Radius der Kugel gegen Null geht.

Man kann beweisen, dass  $\varphi$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  innerhalb eines solchen Feldes continuirlich und endlich bleiben, wofern die Ableitungen der Dichte nach der Coordinate endlich sind, und dass  $XYZ$  nach wie vor durch einfache Derivation von  $\varphi$  dargestellt werden kann. In Betreff der Ableitungen zweiter Ordnung ist zu merken, dass die unendlich kleine Kugel um  $(x_0 y_0 z_0)$  zu den derivirten  $\partial^2 \varphi / \partial x^2$ ,  $\partial^2 \varphi / \partial y^2$  und  $\partial^2 \varphi / \partial z^2$  einen endlichen Werth  $-\frac{4}{3} \pi \varrho_0$  beiträgt, während die übrigen Ableitungen zweiter Ordnung bei der Grenze von ihrer nächsten Umgebung nicht beeinflusst werden.

Wir haben also:

$$\begin{aligned} X &= -\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \int \frac{\varrho \cdot (x_0 - a) d\tau}{r^3}; & \frac{\partial X}{\partial x} &= \int \left( \frac{1}{r^3} - \frac{3(x_0 - a)^2}{r^5} \right) \varrho d\tau + \frac{4}{3} \pi \varrho_0 \\ Y &= -\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \int \frac{\varrho \cdot (y_0 - b) d\tau}{r^3}; & \frac{\partial Y}{\partial y} &= \int \left( \frac{1}{r^3} - \frac{3(y_0 - b)^2}{r^5} \right) \varrho d\tau + \frac{4}{3} \pi \varrho_0 \\ Z &= -\frac{\partial \varphi}{\partial z} = \int \frac{\varrho \cdot (z_0 - c) d\tau}{r^3}; & \frac{\partial Z}{\partial z} &= \int \left( \frac{1}{r^3} - \frac{3(z_0 - c)^2}{r^5} \right) \varrho d\tau + \frac{4}{3} \pi \varrho_0 \\ \frac{\partial X}{\partial y} &= \frac{\partial Y}{\partial x} = -\int \frac{3(x_0 - a)(y_0 - b)}{r^5} \varrho d\tau; & \frac{\partial X}{\partial z} &= \frac{\partial Z}{\partial x} \\ &= -\int \frac{3(x_0 - a)(z_0 - c)}{r^5} \varrho d\tau & \frac{\partial Y}{\partial z} &= \frac{\partial Z}{\partial y} = -\int \frac{3(y_0 - b)(z_0 - c)}{r^5} \varrho d\tau. \end{aligned}$$

Gleichung (A) geht über in:

$$(a') \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial f_1}{\partial X} \cdot \frac{\partial X}{\partial x} + \left( \frac{\partial f_1}{\partial Y} + \frac{\partial f_2}{\partial X} \right) \frac{\partial X}{\partial y} + \left( \frac{\partial f_1}{\partial Z} + \frac{\partial f_3}{\partial X} \right) \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{\partial f_3}{\partial Y} \cdot \frac{\partial Y}{\partial y} \\ & + \left( \frac{\partial f_2}{\partial Z} + \frac{\partial f_3}{\partial Y} \right) \frac{\partial Y}{\partial z} + \frac{\partial f_3}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial z} + \frac{\partial f_1}{\partial L} \cdot \frac{\partial L}{\partial x} \\ & + \left( \frac{\partial f_1}{\partial M} + \frac{\partial f_2}{\partial L} \right) \frac{\partial L}{\partial y} + \left( \frac{\partial f_1}{\partial N} + \frac{\partial f_3}{\partial L} \right) \frac{\partial L}{\partial z} \\ & + \frac{\partial f_3}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial y} + \left( \frac{\partial f_2}{\partial N} + \frac{\partial f_3}{\partial M} \right) \frac{\partial M}{\partial z} + \frac{\partial f_3}{\partial N} \cdot \frac{\partial N}{\partial z} = 0. \end{aligned} \right.$$

Die Gleichung (a') soll für jeden Punkt innerhalb des Raumes gelten, über welchen die oben angeführten Integrationen ausgedehnt sind.

Wir betrachten das Verhältniss in einem Punkte  $x_0 y_0 z_0$  innerhalb eines willkürlichen Standardfeldes, und werden beweisen, dass sämtliche Coefficienten der Kraftderivate gleich Null sein müssen.

Wenden wir nämlich einen Augenblick unsere Gleichung (a') auf ein anderes Feld an, wo  $\varrho$  im Punkte  $x_0 y_0 z_0$  einen willkürlichen Werth  $\varrho_0'$  hat, so können wir immer nach den gegebenen Ausdrücken für Kraftcomponenten und Derivate electricische und magnetische Pole im Raume ausserhalb des Integrationsfeldes für das System ( $\varphi'$ ) so vertheilen, dass z. B.  $\partial X/\partial x$  einen gegebenen Werth annimmt<sup>1)</sup>, während alle übrigen Kräfte und Derivate unverändert gehalten werden. Hieraus folgt, dass  $\partial f_1/\partial X = 0$  ist, und durch Wiederholung dieser Ueberlegungen erhält man im ganzen folgende Differentialgleichungen, welche von den drei unbekannten Functionen  $f_1$ ,  $f_2$  und  $f_3$  befriedigt werden müssen:

$$(B) \quad \begin{cases} \frac{\partial f_1}{\partial X} = \frac{\partial f_2}{\partial Y} = \frac{\partial f_3}{\partial Z} = \frac{\partial f_1}{\partial L} = \frac{\partial f_2}{\partial M} = \frac{\partial f_3}{\partial N} = 0 \quad \text{und} \\ \frac{\partial f_1}{\partial Y} + \frac{\partial f_3}{\partial X} = \frac{\partial f_1}{\partial Z} + \frac{\partial f_3}{\partial X} = \frac{\partial f_2}{\partial Z} + \frac{\partial f_3}{\partial Y} = \frac{\partial f_1}{\partial M} + \frac{\partial f_2}{\partial L} \\ \quad = \frac{\partial f_1}{\partial N} + \frac{\partial f_3}{\partial L} = \frac{\partial f_2}{\partial N} + \frac{\partial f_3}{\partial M} = 0. \end{cases}$$

Um eine neue Reihe von Gleichungen zu suchen, die zusammen mit dem System (B) die unbekannten Functionen  $f_1$ ,  $f_2$  und  $f_3$  vollständig bestimmen, können wir z. B. ein von ebenen electricischen Wellen durchkreuztes Feld betrachten.

Um nun in den Maxwell'schen Gleichungen Integrale zu finden, welche einem solchen Felde entsprechen, führen wir in dieselben ein:

1) Die Gleichung

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 4\pi\varrho_0$$

bezeichnet hier keine feste Abhängigkeit zwischen den Kraftderivaten man braucht nur in unserem neuen Felde  $\varrho_0$  einen willkürlichen Werth  $\varrho_0'$  zu geben.

$$\begin{aligned}
 X &= \sum_{k=1 \dots n} B_{1k} e^{-i P_k} & L &= \sum_{k=1 \dots n} C_{1k} e^{-i P_k} \\
 Y &= \sum_{k=2 \dots n} B_{2k} e^{-i P_k} & M &= \sum_{k=1 \dots n} C_{2k} e^{-i P_k} \\
 Z &= \sum_{k=1 \dots n} B_{3k} e^{-i P_k} & N &= \sum_{k=1 \dots n} C_{3k} e^{-i P_k},
 \end{aligned}$$

wo  $P_k = \alpha_k x + \beta_k y + \gamma_k z + p_k t$ , und bestimmen die Constanten  $B_{1k} B_{2k} B_{3k} C_{1k} C_{2k} C_{3k} \alpha_k \beta_k \gamma_k p_k$  so, dass jedes Glied für sich in den obenstehenden Summenausdrücken ein Integral wird, dessen reeller Theil einer ebenen Welle entspricht mit der Wellenebene:

$$\alpha_k x + \beta_k y + \gamma_k z + p_k t = 0.$$

Werden in den von Hertz aufgestellten symmetrischen Formen für die Maxwell'schen Gleichungen<sup>1)</sup> die angedeuteten Substitutionen ausgeführt, so erhält man folgende  $5n$  unabhängigen Relationen zwischen den  $10n$  Constanten:

$$\begin{aligned}
 A \cdot p_k C_{1k} &= \beta_k B_{3k} - \gamma_k B_{2k} & \alpha_k B_{1k} + \beta_k B_{2k} + \gamma_k B_{3k} &= 0 \\
 A \cdot p_k C_{2k} &= \gamma_k B_{1k} - \alpha_k B_{3k} & A^2 p_k^2 &= \alpha_k^2 + \beta_k^2 + \gamma_k^2 \quad (k=1 \dots n) \\
 A \cdot p_k C_{3k} &= \alpha_k B_{2k} - \beta_k B_{1k}.
 \end{aligned}$$

Die erste Frage, die entschieden werden muss, ehe man aufs neue die Gleichung (A) discutiren kann, ist: welche Identitäten bestehen im hier betrachteten Falle zwischen unseren Kraftcomponenten und Kraftderivaten?

Vorerst haben wir dann, dass

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial L}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial N}{\partial z} = 0.$$

Wenn nun für unser von  $n$  ebenen Wellen durchkreuztes Feld andere allgemeine Relationen zwischen obengenannten Grössen bestehen, so müssen diese Gültigkeit haben, auch wenn nur eine ebene Welle vorhanden ist. In diesem Falle kennen wir indess die bestehenden Identitäten, wir wissen, dass die electricen und magnetischen Kräfte immer gleich gross sind und senkrecht aufeinander stehen, also dass:

$$\begin{aligned}
 X^2 + Y^2 + Z^2 &= L^2 + M^2 + N^2 \\
 XL + YM + ZN &= 0.
 \end{aligned}$$

1) Hertz, Abh. p. 214.

Dann bestehen natürlich auch die sechs hieraus durch partielle Differentiation rücksichtlich der Coordinaten entstandenen Gleichungen.

Man überzeugt sich indess bald davon, dass diese Relationen für unser allgemeineres Feld keine Gültigkeit mehr haben; schon eine geometrische Ueberlegung ergibt, dass die elektrischen und magnetischen Resultantkräfte ganz unabhängig voneinander in Grösse und Richtung bestimmt werden können.

Wir schliessen also, dass, wenn Rücksicht auf die oben angeführten solenoidalen Gleichungen genommen worden ist, die  $2n$  noch unbestimmten Constanten bei passend grossem  $n$  in der Weise gewählt werden können, dass die unabhängigen Kräfte und Kraftderivate willkürlich gegebene Werthe annehmen.

Gleichung (A) erhält demnach die Form:

$$(a_1) \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial f_1}{\partial X} \frac{\partial Y}{\partial x} + \frac{\partial f_1}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial x} + \frac{\partial f_1}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial x} + \frac{\partial f_1}{\partial N} \frac{\partial N}{\partial x} \\ & + \frac{\partial f_2}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial y} + \left( \frac{\partial f_2}{\partial Y} - \frac{\partial f_1}{\partial X} \right) \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial f_2}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial y} + \frac{\partial f_2}{\partial L} \frac{\partial L}{\partial y} \\ & + \left( \frac{\partial f_2}{\partial M} - \frac{\partial f_1}{\partial L} \right) \frac{\partial M}{\partial y} + \frac{\partial f_2}{\partial N} \frac{\partial N}{\partial y} + \frac{\partial f_3}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{\partial f_3}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial z} \\ & + \left( \frac{\partial f_3}{\partial Z} - \frac{\partial f_1}{\partial X} \right) \frac{\partial Z}{\partial z} + \frac{\partial f_3}{\partial L} \frac{\partial L}{\partial z} + \frac{\partial f_3}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial z} \\ & + \left( \frac{\partial f_3}{\partial N} - \frac{\partial f_1}{\partial L} \right) \frac{\partial N}{\partial z} = 0. \end{aligned} \right.$$

In derselben Weise wie im Vorhergehenden wird nun bewiesen, dass die Coefficienten der Kraftderivate sämmtlich Null sein müssen.

Nach wie vor hat man von einem willkürlich gewählten Standardfelde auszugehen und die dazu gehörende Gleichung ( $a_1$ ) mit der entsprechenden Gleichung eines derart variirten Feldes zu vergleichen, dass in demselben für einen gewissen Punkt alle Kraftcomponenten und alle Kraftderivate bis auf eins dieselben Werthe haben wie für den ursprünglich betrachteten Punkt unseres Standardfeldes. Aus den beiden Gleichungen folgt dann, dass der Coefficient für das variirte Kraftderivat Null ist.

Wir erhalten demnach:

$$(B_1) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial f_1}{\partial Y} = \frac{\partial f_1}{\partial Z} = \frac{\partial f_1}{\partial M} = \frac{\partial f_1}{\partial N} = \frac{\partial f_2}{\partial X} = \frac{\partial f_2}{\partial Z} = \frac{\partial f_2}{\partial L} = \frac{\partial f_2}{\partial N} \\ \quad = \frac{\partial f_3}{\partial X} = \frac{\partial f_3}{\partial Y} = \frac{\partial f_3}{\partial L} = \frac{\partial f_3}{\partial M} = 0 \quad \text{und} \\ \frac{\partial f_1}{\partial X} - \frac{\partial f_3}{\partial Y} = \frac{\partial f_1}{\partial X} - \frac{\partial f_3}{\partial Z} = \frac{\partial f_1}{\partial L} - \frac{\partial f_2}{\partial M} = \frac{\partial f_1}{\partial L} - \frac{\partial f_3}{\partial N} = 0. \end{array} \right.$$

Aus den Gleichungssystemen (B) und (B<sub>1</sub>) folgt, dass sämtliche partielle Ableitungen der Functionen  $f_1$ ,  $f_2$  und  $f_3$  nach den Kraftcomponenten gleich Null sind. Die drei Functionen sind also sämtlich von diesen Grössen unabhängig, sie sind Constanten; weil sie aber der Bedingung gemäss gleichzeitig mit den electricen und magnetischen Kräften verschwinden sollen, so muss identisch:

$$f_1 = f_2 = f_3 = 0$$

sein. Man könnte natürlich ähnliche Systeme wie (B) und (B<sub>1</sub>) erhalten, wenn man irgend ein anderes, hinlänglich bekanntes electromagnetisches Feld betrachtete; beispielsweise könnte man ein Feld betrachten mit willkürlicher Vertheilung stationärer electricer Strömungen, oder ein Feld, wo ein electricer Doppelpunkt Hertz'sche Schwingungen aussendet etc. Es ist indess leicht einzusehen, dass jedes Feld Bedingungengleichungen ergeben muss, die mit unseren Systemen (B) und (B<sub>1</sub>) im Einklang stehen müssen; denn Gleichung (A) ist homogen und linear rücksichtlich der partiellen Derivirten der unbekannten Functionen; kann man also durch verschiedenartige Variation unseres electromagnetischen Feldes eine genügende Anzahl unabhängige Gleichungen (A) herstellen, so ist die einzige Lösung, dass die genannten partiellen Derivirten sämtlich Null sind.

Somit ist indes das im Anfange des vierten Abschnittes aufgestellte Theorem bewiesen, und die Componenten des Strahlvectors (vgl. Gleichung (II')) nehmen die Poynting'sche Form an:

$$J_x = \frac{1}{4\pi A} (NY - MZ)$$

mit entsprechenden Ausdrücken für die übrigen Axen.



5. Das Princip der Zusammensetzung von Strahlvectors kann auch zur näheren Bestimmung der im Abschnitte 4 betrachteten Functionen  $J_x$ ,  $J_y$  und  $J_z$  dienen.

Im zweiten Abschnitt haben wir erwiesen, dass der Poynting'sche Strahlvector in einem Punkte aufgefasst werden kann als geometrische Summe mehrerer Componenten, von welchem jede einzelne in Uebereinstimmung mit Gleichung (II) gebildet ist, aus je einer Componente  $E_i$  der electricischen Kraft  $E$  im Punkte und einer Componente  $H_j$  der magnetischen Kraft  $H$ . Diese Eigenschaft des Strahlvectors stützt sich, wie wir gesehen haben auf den Umstand, dass der Ausdruck

$$\sum E_i H_j \sin(E_i H_j) \cos q_{ij}$$

invariant gleich  $EH \sin(EH)$  war.

Wir wollen nun umgekehrt zeigen, dass, wenn jedem Systeme von einer Componente der electricischen Kraft und einer Componente der magnetischen,  $E_i$  und  $H_j$  ( $i = 1, \dots, n$ ;  $j = 1, \dots, m$ ) eindeutig ein Strahlvector  $J_{ij}$  entspricht, die Componenten längs der drei Axen von dem totalen Strahlvector  $J$  als lineare Formen der Componenten von  $E$  und  $H$  längs derselben Axen ausgedrückt werden können.

Es ist erstens klar, dass, wenn die Energiestrahlung in einem Punkte ebenso gut durch mehrere Vektoren  $J_{ij}$  als durch einen einzigen Totalvector  $J$  repräsentirt werden kann,  $J$  die geometrische Summe sämmtlicher  $J_{ij}$  ist.

Wir bezeichnen wie früher die Componenten von  $E_i$  und  $H_j$  beziehungsweise mit  $X_i Y_i Z_i$  und  $L_j M_j N_j$  und weiter die Componenten von  $J$  mit  $J_x J_y J_z$ .

Dann haben wir unserer Voraussetzung gemäss:

$$J_x = \frac{1}{4\pi A} (f_1(XYZLMN) + NY - MZ) = F_1(XYZLMN)$$

$$J_y = F_2(XYZLMN)$$

$$J_z = F_3(XYZLMN).$$

Wird nun die totale electricische Kraft in willkürlicher Weise in zwei Componenten  $E_a$  und  $E_b$  zerlegt, so ist immer:  $X_a + X_b = X$  mit entsprechenden Gleichungen für die übrigen Axen.

Nennt man die bei den Systemen  $E_a$ ,  $H$  und  $E_b$ ,  $H$  eindeutig definirten Strahlvectors bez.  $J$  und  $J''$ , so besteht

immer, da  $J$  die geometrische Summe derselben sein muss, folgende Identität:

$$J'_x + J''_x = J_x:$$

$$(J) \left\{ \begin{aligned} &F_1(X_a Y_a Z_a L M N) + F_1(X_b Y_b Z_b L M N) \\ &\equiv F_1((X_a + X_b)(Y_a + Y_b)(Z_a + Z_b) L M N) \end{aligned} \right.$$

mit entsprechenden Gleichungen für die übrigen Axen.

Wir nehmen an, dass unsere Functionen nach der Taylor'schen Reihe entwickelbar sind, und entwickeln die rechte Seite der Gleichung (J) nach Potenzen von  $X_b$ ,  $Y_b$ ,  $Z_b$ , dann bekommen wir nach Ordnung derselben:

$$\begin{aligned} F_1(X_b Y_b Z_b L M N) &\equiv \left( \frac{\partial F_1(X_a Y_a Z_a L M N)}{\partial X_a} \cdot X_b + \dots \right) \\ &+ \frac{1}{1.2} \left( \frac{\partial^2 F_1(X_a Y_a Z_a L M N)}{\partial X_a^2} \cdot X_b^2 + \dots \right) \\ &+ \dots \end{aligned}$$

Zufolge dieser Identität soll also  $F_1(X_b Y_b Z_b L M N)$  nach Potenzen von  $X_b Y_b Z_b$  entwickelt werden können, deren Coefficienten mit den entsprechenden auf der rechten Seite unserer Gleichung identisch sein müssen.

Dieses kann inzwischen nicht für alle Werthe  $X_a Y_a Z_a$  stattfinden, wenn nicht die erste Ableitung von  $F_1$  constant ist, und also alle von höherer Ordnung gleich Null sind.

Die Function  $F_1$  ist folglich homogen und linear in Bezug auf die Grössen  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  und muss also die Form:

$$P.X + Q.Y + R.Z$$

haben, wo  $P$ ,  $Q$ ,  $R$  höchstens von  $L$ ,  $M$ ,  $N$  abhängen können.

Bei Wiederholung derselben Ueberlegungen für die magnetische Kraft finden wir, dass  $F$  sich auch unter der Form:

$$S.L + T.M + U.N$$

darstellen lässt. Hieraus folgt dann dass:

$$J_x = F_1(X Y Z L M N) = \sum B_i X.Y$$

ist, wo die Summe sich über neun Glieder erstreckt, die bei allen möglichen Productcombinationen einer Componente der electrischen Kraft mit einer Componente der magnetischen entstanden sind.

Auf ähnliche Weise haben wir:

$$J_y = \sum C_i X. I$$

$$J_z = \sum D_i X. I.$$

Wir sehen also, dass man unter der Annahme, dass die Energiestrahlung in einem Punkte vollständig repräsentirt wird durch die Bildung aller möglichen Partialstrahlvectors, definirt auf die oben genannte Weise durch die Componenten der electricen und magnetischen Kräfte, schon ohne Zuhülfnahme der Maxwell'schen Gleichungen die Functionen  $F_1$ ,  $F_2$  und  $F_3$  bis auf 27 constante Coefficienten bestimmen kann.

Die charakteristische Bedeutung dieser Hypothese in Bezug auf die Energiestrahlvectors wird damit einleuchtend.

Ursprünglich bin ich von den eben hergestellten bilinearen Formen der Strahlvectorcomponenten ausgegangen und habe beim Discutiren einer Gleichung, der Gleichung (A) vierten Abschnittes entsprechend, numerisch die Coefficienten  $B_i$ ,  $C$  und  $D_i$  bestimmt.

Auch sodann findet man den Poynting'schen Vector wieder; man braucht immer von den möglichst einfachsten electromagnetischen Feldern auszugehen, weil die Rechnungen sehr bedeutend wegen der grossen Anzahl von Coefficienten werden.

**8. Ueber die Aehnlichkeit der Lichtemission  
einer nachleuchtenden Geissler'schen Röhre mit  
dem Beginne des Glühens fester Körper; von  
Carl Kirn.**

---

Die Untersuchungen des Hrn. H. F. Weber<sup>1)</sup> über die Entwicklung der Lichtemission glühender fester Körper haben bekanntlich ergeben, dass die Lichtentwicklung nicht, wie Draper seinerzeit angegeben hat, mit der dunkeln Rothgluth sondern mit einem „düsternebelgrauen“ Lichte beginnt, welches bei der spectroscopischen Prüfung sich als ein Streifen erweist, der genau an der im Grüngelb gelegenen, für das Auge hellsten Stelle des sichtbaren Spectrums liegt und sich bei steigender Temperatur nach beiden Seiten verbreitert. Die Temperatur, bei welcher die Körper dieses erste sichtbare graue Licht aussenden, liegt dabei viel tiefer, als diejenige, bei welcher die dunkle Rothgluth beginnt und ist für verschiedene Körper verschieden.

Die Untersuchung des Hrn. Stenger<sup>2)</sup> und namentlich diejenige des Hrn. Ebert<sup>3)</sup> über die Schwellenwerthe der Lichtempfindung haben dann gezeigt, dass die Erscheinung durch die verschiedene Reizempfindlichkeit des Auges für die verschiedenen Farben bedingt wird, indem diese Reizempfindlichkeit für diejenige Stelle des Spectrums, an welcher der nebelgraue Streifen zuerst erscheint, ein Maximum besitzt.

Dass auch bei dem Beginne oder dem Erlöschen gewisser Luminescenzerscheinungen der gleiche bez. umgekehrte Verlauf der Lichtemission zu beobachten sein würde, war wohl a priori anzunehmen, doch ist es mir nicht bekannt, dass derartige Versuche bereits angestellt worden sind und es dürfte vielleicht die Beobachtung, welche ich bei der spectroscopischen Untersuchung einer sogenannten nachleuchtenden

1) H. F. Weber, Ber. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin p. 491—504. 1887; Wied. Ann. **32**. p. 256 u. f. 1887.

2) F. Stenger, Wied. Ann. **32**. p. 271. 1887.

3) H. Ebert, Wied. Ann. **33**. p. 136. 1888.

Geissler'schen Röhre gemacht habe, nicht ganz ohne Interesse sein.

Die betreffende nachleuchtende Röhre, welche von der Firma Dr. H. Geissler Nachfolger in Bonn angefertigt und indirect in meinen Besitz gelangt ist, hat eine schlangenartig gebogene Form und ist mit sieben kugelförmigen Erweiterungen versehen. An den inneren Wandungen der Röhre, hauptsächlich in den Kugeln, sind zarte fleckenartige Ablagerungen und Einzelexemplare von farblosen Krystallen vorhanden, welche vermuthlich aus Schwefelsäure-Anhydrid bestehen.

Die Röhre zeigt nach dem Durchgange der electricen Entladung im allgemeinen die schon von Riess<sup>1)</sup> und Morren<sup>2)</sup> angegebenen Erscheinungen. Das gelblich-weiße Nachleuchten der Kugeln (die engen Theile der Röhre leuchten etwas schwächer und in einer mehr gelbgrauen Farbe nach) ist im völlig dunkeln Raume länger als eine halbe Minute wahrnehmbar. Die die negative Electrode enthaltende Endkugel leuchtet schwächer und erlischt zuerst, während die übrigen sechs Kugeln etwas länger sichtbar bleiben und in der Reihenfolge von dem negativen nach dem positiven Pole nacheinander erlöschen.

Die spectroscopische Beobachtung der Röhre geschah mittels eines gewöhnlichen Desaga'schen Spectralapparates mit einem Prisma.

Während des Durchganges der electricen Entladungen zeigt die Röhre ein Linienspectrum, welches namentlich deutlich in den engen Theilen der Röhre ausgebildet ist und dessen hellste Linien mir nach Vergleichen mit selbstgefertigten Spectralröhren mit den Linien des Stickstoffs und des Kohlenoxyds zusammen zu fallen scheinen. Das gleiche Spectrum ist im Anfange des Durchganges der Entladungen auch in den Kugeln gut erkennbar. Sobald jedoch die Bildung der eigenthümlichen nebelartigen Erscheinung in den Kugeln beginnt, nimmt das Linienspectrum an Deutlichkeit

1) P. Riess, Pogg. Ann. 110. p. 523. 1860.

2) A. Morren, Ann. d. Chim. et de Phys. (4) 4. p. 293. 1864; Pogg. Ann. 126. p. 643. 1865.

ab und erhält mehr den Charakter eines continuirlichen Spectrums, indem der Hintergrund heller wird.

Das nach Aufhören des Stromes zurückbleibende schwache Spectrum des „Nachleuchtens“ ist continuirlich<sup>1)</sup> ohne bemerkbare dunkle Stellen, nimmt zuerst den ganzen Raum des vorher vorhandenen Linienspectrums ein, zieht sich aber ziemlich schnell von beiden Seiten aus (und zwar von der blauen Seite mehr als von der rothen) auf einen zwischen den Wellenlängen 555—495  $\mu$  liegenden Streifen zusammen, welcher, langsamer verschwindend und an Breite abnehmend, allmählich ertischt. Dabei ist die Farbe dieses Streifens nicht die deutlich ausgesprochene Farbe des betreffenden Spectralbezirkes, sondern ein eigenthümliches fahles Graugelb, welches beim Erlöschen allmählich dunkler wird. Die Stelle des schliesslichen Erlöschens entspricht ungefähr der Lage der Linie *E* im Sonnenspectrum und fällt nahezu mit der Stelle der grössten Helligkeit im gewöhnlichen sichtbaren Spectrum zusammen.

Die ganze Erscheinung zeigt somit bezüglich des Erlöschens den umgekehrten Verlauf, welcher bei dem Beginne der Lichtemission glühender fester Körper beobachtet worden ist.

Ueber die eigentliche Ursache des Nachleuchtens der Entladungsröhren sind die Ansichten noch getheilt<sup>2)</sup>, doch scheinen die angestellten Versuche dafür zu sprechen, dass die Erscheinung als die Folge einer chemischen Modification des Rohrinhaltes, also als eine Chemiluminescenz-Erscheinung, aufzufassen ist.<sup>3)</sup> Es ist leider durch die Art des Experimentes ausgeschlossen, den Beginn der durch das Nachleuchten hervorgerufenen Lichterscheinung zu erkennen, da das vorher auftretende stark leuchtende Linienspectrum die Beobachtung der Entwicklung des schwachen continuirlichen Spectrums

1) Dass das Nachleuchten ein continuirliches Spectrum ergibt, ist bereits von Thomson bei einer mit Sauerstoff oder auch mit Luft unter niederem Drucke gefüllten Röhre beobachtet worden (J. J. Thomson, Journ. of gaslighting, 58. p. 941. 1891; Chem. Zeitg. Repert. Jahrg. 15. p. 339. 1891).

2) Vgl. G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität. 4. p. 457—459. 1885.

3) Vgl. auch E. Warburg, Arch. de Genève (3) 12. p. 504—505. 1884; Beibl. 9. p. 190. 1885.

unmöglich macht; man darf indess wohl annehmen, dass das Erlöschen der Lichtemission in umgekehrter Weise verläuft, wie die Entwicklung derselben beginnt.

Die Beobachtung erschien mir aber hauptsächlich deshalb der Mittheilung werth, weil es sich in dem vorliegenden Falle um eine durch Luminescenz hervorgerufene Lichterscheinung handelt.

Hanau, im Januar 1894.



9. *Ueber die electrischen und magnetischen Kräfte der Atome; von F. Richarz.*

(Aus den Sitzungsberichten der math.-phys. Klasse der k. bayer. Akad. der Wissensch. Nr. 24, p. 1; Sitzung vom 13. Januar 1894.)

In den Sitzungen der Niederrheinischen Gesellschaft in Bonn vom 1. December 1890<sup>1)</sup> und vom 12. Januar 1891<sup>2)</sup> habe ich einige Betrachtungen vorläufig mitgetheilt, welche an die electrochemische Theorie in derjenigen Form anknüpfen, die ihr durch Hrn. H. v. Helmholtz in einer Reihe von Abhandlungen aus den Jahren 1873 bis 1882, am ausführlichsten in seiner Rede zu Faraday's Gedächtniss, gegeben wurde.<sup>3)</sup> Meine Ausführungen betrafen die electrische Wirkung ultraviolettten Lichtes, die electrolytische Leitung der Gase, das electrische Elementarquantum, die zwischen den Atomen eines Molecüls wirksamen electrostatischen, electrodynamischen und Gravitationskräfte, die chemische Wärmeentwicklung, insbesondere die Dissociationswärme (für Untersalpetersäure und für Joddampf), die Erregung electrodynamischer Wellen durch periodische Bewegung der Valenzladungen und endlich eine Anwendung der kinetischen Theorie mehratomiger Gase von Hrn. Boltzmann<sup>4)</sup> und des Clausius'schen Virialsatzes auf die intramoleculare Bewegung. In anderer Anordnung habe ich über einen Theil dieser Betrachtungen am 26. Juni 1891 in der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin vorgetragen.<sup>5)</sup>

Weiterhin schien es dann zweckmässig, bei der ausführlichen Wiedergabe der erwähnten Schlussfolgerungen, von der ich durch andere Arbeit lange abgehalten wurde, strenger zu trennen, was schon vor Einführung der electrochemischen

1) F. Richarz, Sitzungsber. der Niederrh. Ges. **47.** p. 113, 114. 1890.

2) F. Richarz, Sitzungsber. der Niederrh. Ges. **48.** p. 18—32. 1891.

3) H. v. Helmholtz, Journ. chem. Soc. June 1881. Vorträge und Reden II, p. 275.

4) L. Boltzmann, Sitzungsber. der Wiener Akad., mathem. Kl. **63.** p. 417. 1871.

5) F. Richarz, Verh. der Phys. Ges. zu Berlin **10.** p. 73—79. 1891.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. **52.**

Theorie abzuleiten war, was erst nach Einführung derselben. Jenes sind die aus der Anwendung des Virialsatzes auf die kinetische Theorie der Materie zu ziehenden Schlüsse in Bezug auf mehratomige Gase<sup>1)</sup> und in Bezug auf das Gesetz von Dulong und Petit.<sup>2)</sup> In ersterer Arbeit ergab sich insbesondere eine von der electrochemischen Theorie unabhängige Beziehung zwischen Dissociationswärme und Druck, welche (wie früher die aus der electrochemischen Theorie und der Dissociationswärme gezogenen Schlüsse) bei Untersalpetersäure und Joddampf und ausserdem auch bei der Dissociationswärme des Wasserstoffes nach Hrn. E. Wiedemann's Messungen<sup>3)</sup> sich bestätigt fand.

Im Folgenden sind die an die Helmholtz'sche Theorie angeknüpften Betrachtungen ausführlich im Zusammenhang wiedergegeben und der letzte Abschnitt über den molecularen Magnetismus neu hinzugefügt. Während der Niederschrift erschien die Arbeit von Hrn. H. Ebert über die Dissociationswärme in der electrochemischen Theorie.<sup>4)</sup>

#### I. Electrochemische Theorie nach Helmholtz.

Die Helmholtz'sche Form der electrochemischen Theorie hat folgenden wesentlichen Inhalt.<sup>5)</sup>

Faraday's Gesetz von der festen electrolytischen Wirkung lässt sich in Verbindung mit Kekulé's Theorie von der chemischen Valenz dahin zusammenfassen, „dass dieselbe Menge Electricität, wenn sie durch einen Electrolyten fliesst, immer dieselbe Menge von Valenzwerthen an beiden Electroden entweder frei macht, oder in andere Verbindungen überführt“. Nimmt man die von Hrn. Hittorf und Hrn. F. Kohlrausch nachgewiesenen Gesetze der Ionenwanderung hinzu, so kann man dem Faraday'schen Gesetze die Form geben: „durch

1) F. Richarz, Wied. Ann. **48**. p. 467—492. 1893.

2) F. Richarz, Wied. Ann. **48**. p. 708—716. 1893.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. **10**. p. 253. 1880; **18**. p. 509. 1883; Ostwald, Allg. Chem. **2**. p. 49.

4) H. Ebert, Wied. Ann. **50**. p. 255—260. 1893.

5) Vgl. F. Richarz, l.c. und Naturw. Rundschau **6**. Nr. 4, 9 u. 50. 1891. Gegenüber mehrfachen, auf mangelhafter Kenntniss oder missverständlicher Auffassung der Faraday-Rede beruhenden Behauptungen scheint eine kurze Recapitulation derselben erforderlich.

jeden Querschnitt eines Electrolyten findet immer äquivalente, electriche und chemische Bewegung statt. Genau dieselbe bestimmte Menge, sei es positiver, sei es negativer Electricität, bewegt sich mit jedem einwerthigen Ion, oder mit jedem Valenzwerth eines mehrwerthigen Ion, und begleitet es unzertrennlich bei allen Bewegungen, die dasselbe durch die Flüssigkeit macht.“

Bei Hinzunahme der Atomtheorie führt dieses Resultat zu einer Folgerung, welche Hr. H. v. Helmholtz so ausspricht: „Wenn wir Atome der chemischen Elemente annehmen, so können wir nicht umhin, weiter zu schliessen, dass auch die Electricität, positive sowohl wie negative, in bestimmte elementare Quanta getheilt ist, die sich wie Atome der Electricität verhalten. Jedes Ion muss, solange es sich in der Flüssigkeit bewegt, mit je einem electricchen Aequivalent für jeden seiner Valenzwerthe vereinigt bleiben. Nur an den Grenzflächen der Electroden kann eine Trennung eintreten: wenn dort eine hinreichend grosse electromotorische Kraft wirkt, dann können die Ionen ihre bisherige Electricität abgeben und electricch neutral werden.“

„Wenn die vorher positiv geladenen Atome von Wasserstoff oder irgend einem anderen Kation aus ihrer Verbindung ausscheiden und sich gasförmig entwickeln, so ist das entwickelte Gas electricch neutral, d. h. es enthält nach der Ausdrucksweise der dualistischen Theorie gleiche Quanta positiver und negativer Electricität. Entweder also ist jedes Atom electricch neutral, oder je ein Atom, welches positiv beladen bleibt, verbindet sich mit je einem Atom, welches seine positive Ladung mit einer negativen ausgetauscht hat.“

Ohne Kenntniss der Helmholtz'schen Faraday-Rede hat auch Hr. E. Budde aus den Gesetzen der Electrolyse die Folgerung gezogen, dass es ein Minimalquantum der Electricität geben müsse und auch bereits den annähernden Werth desselben berechnet.<sup>1)</sup> Diese Arbeit ist mir erst nach Publication meiner vorläufigen Mittheilungen bekannt geworden und hat daher leider in diesen noch keine Erwähnung gefunden.

1) E. Budde, Wied. Ann. 25. p. 562. 1885.

Das Resultat, die electriche Beladung der Valenzstellen betreffend, gilt zunächst nur für die freien Valenzen der Ionen in Electrolyten. Aber es sind viele Thatsachen bekannt, welche dafür sprechen, dass die electrolytische Leitung eine weit mehr verbreitete Eigenschaft ist, als man früher glaubte, dass dieselbe keineswegs ausschliesslich den Säuren und Salzen zukommt. Auch ist dieselbe, wie wir mit Sicherheit wissen, durchaus nicht auf den flüssigen Aggregatzustand beschränkt. Ferner können wir in zahlreichen Fällen aus secundären Processen bei der Electrolyse auf die electriche Ladung von Valenzen schliessen, welche nicht nothwendig die freien Valenzen eines Ion sind. Aus stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird an der Anode neben Chlor auch Sauerstoff entwickelt. Entweder ist nun in diesem Falle der Sauerstoff selbst Anion, oder derselbe entsteht secundär durch Einwirkung des Chlors auf das Lösungswasser. In letzterem Falle würden die Chloratome, indem sie mit dem Wasserstoff des Wassers neue Chlorwasserstoffsäure bilden, ihre ursprüngliche negative Ladung behalten, sodass also der neutral entweichende Sauerstoff die entsprechenden Aequivalente negativer Ladung an die Anode abgeben müsste. Auf jeden Fall können wir schliessen, dass auch in den Wassermoleculen, welche bei der Electrolyse, wenigstens der *concentrirten* Chlorwasserstoffsäure, gewiss nicht wesentlich theilhaft sind, der Sauerstoff negative Ladung besitzt. In derselben Weise kommt man für viele andere Fälle zu der sicheren Folgerung, dass auch andere Valenzen die electriche Ladung besitzen als die freien Ionenvalenzen. Jedes Atom oder jede Atomgruppe, welche bei einem secundären Process an die Stelle eines Ion treten kann, muss für jede Valenz mit einem electricchen Elementarquantum beladen sein.

Es bleibt zunächst eine offene Frage, ob bei der electrolytischen Ausscheidung freier neutraler Moleculé die Neutralisation so zu denken ist, dass jedes einzelne Atom des Ion neutralisirt wird; oder ob dieselbe in der Weise geschieht, dass beispielsweise beim Wasserstoff ein Atom sein positives Elementarquantum an die Kathode abgiebt, dafür ein negatives empfängt, und sich mit einem anderen Atom, welches seine positive Ladung behalten hat, zu einer als Ganzes

neutralen Molecüls vereinigt. Hr. v. Helmholtz spricht sich für die letztere Alternative aus, welche zugleich mit der aus Avogadro's Gesetz gezogenen Folgerung übereinstimmt, dass die Molecüle des freien Wasserstoffes aus je zwei Atomen zusammengesetzt sind.

Dass Atome derselben Art, wie nach dieser Ansicht bei den Gasen die beiden Atome eines Molecüls, Ladungen entgegengesetzter Art besitzen können, folgt in anderen Fällen mit Sicherheit aus electrolytischen Processen. So ist der Schwefel in den Schwefelmetallen Anion, also negativ geladen; in Schwefelsäure muss er aber positiv geladen sein, da er bei der Electrolyse concentrirter Schwefelsäure an der Kathode abgeschieden wird — ob dies durch einen primären oder einen secundären Process geschieht, kommt, wie oben auseinandergesetzt, dabei nicht in Betracht. Analog können wir auch für den Stickstoff schliessen; man muss annehmen, dass in der Stickstoffwasserstoffsäure  $N_3H$  die freie Valenz der Gruppe  $N_3$  als diejenige eines Anion negativ geladen sei; dagegen bei der Electrolyse von Ammoniaksalzen und salpetersauren Salzen wird unter Umständen freier Stickstoff an der Kathode abgeschieden; also ist in diesen Verbindungen wenigstens ein Theil seiner Valenzwerthe positiv geladen.

Zu der Anschauung, dass von den beiden Atomen, welche die Molecüle eines Gases bilden, das eine positiv, das andere negativ electrisch sei, ist auf ganz anderem Wege auch Hr. W. Giese<sup>1)</sup>, sowie später auch Hr. A. Schuster<sup>2)</sup> gelangt, welche annehmen, dass unter dem Einflusse electrischer Kräfte die beiden entgegengesetzt geladenen Atome getrennt werden und als Ionen die Leitung der Electricität in Gasen ermöglichen. Diese Annahme hat durch die Versuche der beiden genannten und anderer Physiker<sup>3)</sup> einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt.

1) W. Giese, Wied. Ann. 17. p. 538. 1882; 35. p. 403. 1889.

2) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. London 37. p. 317. 1884; 1887 Nr. 256; 1890 Nr. 291 p. 526.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. 15. p. 432. 1883; 29. p. 358, 441. 1890; 36. p. 313. 1893; Proc. Roy. Soc. 53. p. 90. 1893; R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 32. p. 1. 1887; R. v. Helmholtz und F. Richarz, Wied. Ann. 40. p. 161. 1890; E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. 35.

Aus den oben angeführten Betrachtungen gelangt Hr. v. Helmholtz zu dem Schlusse, dass nicht nur bei den Ionen, sondern ganz allgemein jeder Valenzwerth eines Atoms mit je einem Elementarquantum entweder positiver oder negativer Electricität beladen sei.

Weiterhin schliesst Hr. v. Helmholtz aus Betrachtung der Arbeitsleistungen bei der Electrolyse, dass die Elementarquanta der beiden Electricitäten  $+\epsilon$  und  $-\epsilon$ , mit verschiedener Kraft von verschiedenen Atomen (vielleicht auch von den verschiedenen Verbindungsstellen eines einzelnen multivalenten Atoms) angezogen werden. Wasserstoff und die Metalle müssen stärkere Anziehung für  $+\epsilon$ , schwächere für  $-\epsilon$  haben; umgekehrt Sauerstoff und die Halogene.<sup>1)</sup> Eine solche, für verschiedene Substanzen und für die beiden Electricitäten verschiedene Anziehung zwischen ponderabler Materie und Electricität ist keine ad hoc gemachte Hypothese, sondern muss auch angenommen werden zur Erklärung von Volta's Fundamentalversuch über die Scheidung der Electricitäten beim Contact heterogener Körper.

Aus der Verschiedenheit der Anziehungen für die beiden Electricitäten ergibt sich, dass unter Leistung positiver Arbeit, welche als abgegebene Wärmemenge erscheinen kann, eine positiv beladene Sauerstoffvalenz ihre Ladung gegen eine negative auszutauschen vermag. Hieraus hat Hr. v. Helmholtz<sup>2)</sup> das Zustandekommen der Convectionsströme in sauerstoffhaltigen verdünnten Säuren erklärt; weiterhin habe ich

---

p. 209. 1888; J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **37**. p. 325 ff. 1889; **39**. p. 330, 331. 1890; C. Ludeking, Phil. Mag. **33**. p. 521. 1892. G. S. Turpin, Studies from the Phys. and Chem. Labor. **1**. p. 283. Owens Coll., Manchester 1893.

1) Dies folgt daraus, dass zur electrischen Neutralisation der Ionen bei der Electrolyse Arbeitsaufwand erforderlich ist. Durch diese Neutralisationsarbeit ist in erster Linie die galvanische Polarisation bedingt. Bei der Electrolyse der Sauerstoffsäuren sind einerseits das Kation H, andererseits beim Anion immer die freien Sauerstoffvalenzen des Säureradicals zu neutralisiren; die Polarisation muss also bei allen Sauerstoffsäuren nahe denselben Werth haben: wie bekannt.

2) H. v. Helmholtz, Ber. d. Berl. Akad. 1873. p. 587; 1880. p. 285; 1883. p. 662; Pogg. Ann. **150**. p. 483. 1873; Wied. Ann. **11**. p. 737. 1880. Wissenschaftliche Abhandl. **1**. p. 830. 917.

gezeigt<sup>1)</sup>, wie jener Umstand ebenfalls eine vollständige Aufklärung darbietet für das verschiedene Verhalten der beiden Gruppen von Superoxyden, welche Schönbein unter den Namen „Ozonide“ und „Antozonide“ unterschied.

Die von Berzelius behauptete und auch von Faraday angenommene Identität der chemischen Verwandtschaft und der Electricität spricht Hr. v. Helmholtz auf Grund der entwickelten Schlussfolgerungen dahin aus, dass wenigstens die „bei weitem mächtigsten unter den chemischen Kräften electrischen Ursprungs sind. Die Atome haften an ihren electrischen Ladungen und die einander entgegengesetzten Ladungen wieder aneinander“. Wenn jede Valenz mit einem Elementarquantum entweder von  $+E$  oder von  $-E$  beladen ist, so können electrisch neutrale Verbindungen nur hergestellt werden, wenn jede positiv beladene Valenzstelle sich mit je einer negativ beladenen verbindet. „Daraus folgt dann unmittelbar, dass jede Verwandtschaftseinheit eines Atoms nothwendig mit einer und nur mit einer solchen Einheit eines anderen Atoms verknüpft sein muss. Dies ist in der That die wesentliche Behauptung der Valenztheorie der modernen Chemie.“

So würde sich in einfachster Weise Kekulé's Verkettung der Atome durch die Verbindung ihrer Valenzwerthe ergeben, wie sie in den typischen Verbindungen gefunden wird. Electrolyte aber gehören stets zu den typischen Verbindungen. Anders würde es sich verhalten mit den losen molecularen Aggregaten, welche nicht mit Valenzwerthen aneinander geknüpft sind, z. B. der Bindung von Krystallwasser; ihre Bestandtheile können nicht unmittelbar durch electrische Kräfte voneinander getrennt werden; dieselben werden also auch nicht allein durch electrische Kräfte verbunden, sondern anders geartete Molecularkräfte müssen zwischen ihnen wirksam sein.

Hr. v. Helmholtz hat sich bei seinen Folgerungen und Anschauungen der Sprache der alten dualistischen Theorie bedient; gerade in ihr lassen sich die quantitativen Beziehungen bei der Electrolyse am leichtesten und bestimmtesten ausdrücken.

1) F. Richarz, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 21. p. 1675. 1888.



Sind die Schlüsse in der Sprache der *einen* Theorie consequent durchgeführt, so ist der Ausdruck derselben Schlussreihe in der Sprache einer anderen Theorie wie eine Uebersetzung: der wesentliche Inhalt bleibt davon unberührt. Insbesondere ist hervorzuheben, dass alle auf Grund feststehender Thatsachen angestellten Berechnungen mechanischer Grössen, wie der Anziehung zwischen Electricitätsmengen, der Arbeit bei ihrer Trennung etc. von der Sprache der Theorie unberührt bleiben, in welcher der Zusammenhang der Thatsachen bildlich ausgedrückt wird.

## II. Aus der kinetischen Gastheorie entnommene Voraussetzungen.

In die Berechnung des electricischen Elementarquantums geht aus der kinetischen Gastheorie die Zahl der Molecüle in 1 ccm Gas ein. Man muss sich darüber klar sein, mit wie geringer Sicherheit diese Zahl bekannt ist. Ihre Berechnung ist in der folgenden Weise zuerst ausgeführt von Hrn. Van der Waals.<sup>1)</sup> Die zu Grunde liegenden Gleichungen sind nach der „kinetischen Theorie der Gase“ von Hrn. O. E. Meyer, p. 228—230, folgende:

Es sei  $L$  die mittlere moleculare Weglänge,  $\lambda$  die Kante des *einem* Molecül zukommenden Elementarwürfels,  $\varrho$  der von Clausius eingeführte „Radius der Wirkungssphäre“. Dann ist in erster Annäherung

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\lambda^3}{\pi \varrho^2}.$$

Eine zweite Beziehung geht aus von dem wahren Volumen  $b$  der Molecüle in der Zustandsgleichung von Hrn. Van der Waals. Der Werth von  $b$  gilt, wie diese Zustandsgleichung, für die Masseneinheit des betrachteten Gases. O. E. Meyer findet dann aus der Verkleinerung, welche an dem Werthe von  $L$  bei einer zweiten Annäherung anzu bringen ist:

$$b = \frac{2\sqrt{2}}{3} \mathfrak{N} \pi \varrho^3,$$

1) J. D. Van der Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch von Roth, Leipzig 1881; Beibl. z. Wied. Ann. 1. p. 10. 1877; Rühlmann, Mechan. Wärmeth. 2. p. 244.

wo  $N$  die Zahl der Molecüle in der Masseneinheit ist. Multiplicire die beiden Gleichungen miteinander und beachte, dass  $N\lambda^3$  gleich ist  $v$ , dem scheinbaren Volumen, welches die Masseneinheit des Gases als Ganzes einnimmt, so ergibt sich

$$\varrho = \frac{3b}{2v} L.$$

Es soll bei Anwendung dieser Gleichung stets eine Atmosphäre als Druckeinheit, und das Volumen  $v$  der Masseneinheit beim Druck 1 und der Temperatur  $0^\circ$  als Volumeneinheit gewählt werden. Die von Van der Waals angegebenen Zahlenwerthe für  $b$  gelten meist für diese Einheiten. Einige seiner  $b$  sind aber für 1 m Quecksilber als Druckeinheit angegeben; die zugehörige Ausnahmsvolumeneinheit ist also das 0,76 fache unserer gewöhnlichen; und da  $b$  ein seinem Wesen nach constantes Volumen bedeutet, betragen die Ausnahms-Zahlenwerthe von  $b$  das  $1/0,76$  fache derjenigen für die gewöhnliche Einheit; zur Reduction auf unsere obigen, gewöhnlichen Einheiten sind jene Ausnahms-Zahlenwerthe von  $b$  daher mit 0,76 zu multipliciren.<sup>1)</sup>

Wird nach dieser Reduction die Formel für  $\varrho$  bei einem Gase angewandt, und wird  $p = 1$  Atmosphäre, die Temperatur  $= 0^\circ$  genommen, so wird  $v = 1$ , und für  $L$  ist der Werth  $L_0$  bei  $0^\circ$  zu nehmen; also

$$\varrho = \frac{3}{2} b L_0.$$

Für  $L_0$  sind die Werthe genommen, welche aus den für  $0^\circ$  geltenden Reibungscoefficienten  $\eta_0$  nach den Beobachtungen von Hrn. v. Obermayer<sup>1)</sup> folgen. Dieselben sind in der unten stehenden Tabelle angegeben; aus  $\eta_0$  ist die Weglänge nach der Formel

$$L_0 = \frac{\eta_0}{0,318 \cdot \mu \cdot 52}$$

1) Die obigen Betrachtungen führen mit Uebergehung der letzten Gleichungen auf p. 229 bei O. E. Meyer für  $\varrho$  unmittelbar zu obiger Schlussformel, welche im wesentlichen mit den ersten Gleichungen auf p. 230 ebenda übereinstimmt, in der Form aber, insbesondere bezüglich der Dimensionen, vielleicht übersichtlicher ist.

1) v. Obermayer, Carl's Rep. 13. p. 156. 1877.

berechnet <sup>1)</sup>, wo  $\mu$  die Dichtigkeit,  $\Omega$  der Maxwell'sche Mittelwerth der Moleculargeschwindigkeit ist. Die bei Wasserdampf unten angegebene Zahl für  $\eta_0$  ist den Beobachtungen der Hn. Kundt und Warburg <sup>2)</sup> entnommen.

Die Herkunft der Werthe von  $b$  ist in der unten angegebenen Tabelle jedesmal einzeln aufgeführt; wenn verschiedene Beobachtungen bez. Berechnungen für ein und dasselbe Gas erheblich verschiedene Werthe ergeben haben, sind die Extreme, sonst das Mittel angegeben.

$\rho$ , der „Radius der Wirkungssphäre“, wird gleich dem Durchmesser des als starre Kugel gedachten Molecüls angenommen, also deren Querschnitt  $q = (\rho^2 \pi / 4)$ . Die Summe  $Q_0$  aller Molecularquerschnitte in 1 ccm bei  $0^\circ$  und Atmosphärendruck ergibt sich aus der Weglänge  $L_0$  nach der Formel <sup>3)</sup>:

$$Q_0 = \frac{1}{4 \sqrt{2} L_0}.$$

Endlich wird dann  $Q_0/q$  die Zahl der Molecüle in 1 ccm Gas bei  $0^\circ$  und Atmosphärendruck. Die Resultate, stets in C. G. S.-Einheiten angegeben, sind in der auf folgender Seite stehenden Tabelle zusammengestellt.

Die Werthe von  $\rho$  sind nicht sehr voneinander verschieden, obwohl die Zahl der Atome in einem Molecül zwischen 2 und 8 (bei  $C_2H_5Cl$ ) beträgt; auch sind die Werthe von  $\rho$  ganz ähnlich den aus anderen Ueberlegungen erschlossenen. (Vgl. O. E. Meyer § 102, § 107.) Allgemein kann der Durchmesser eines Molecüls etwa von der Grössenordnung  $10^{-8}$  cm angesehen werden; die obigen Zahlen liegen zwischen dem 6 fachen und der Hälfte dieses Werthes.

Die Zahlen für  $N$  gruppiren sich zwar anscheinend um ein Mittel, welches etwa  $10^{20}$  beträgt; sie liegen aber bis zum 12 fachen und  $1/30$  dieses Werthes, entsprechen also sehr

1) O. E. Meyer, l. c. p. 323.

2) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 155. p. 540. 1876; O. E. Meyer, l. c. p. 141. 142. Der Werth  $\eta$  ist auf  $0^\circ$  reducirt unter der Annahme, dass der Reibungscoefficient für Wasserdampf wie für andere der Condensation nahe Gase der absoluten Temperatur proportional sei. (O. E. Meyer, p. 159.)

3) O. E. Meyer, l. c. p. 206.

wenig Avogadro's Regel.<sup>1)</sup> Das liegt gewiss nicht lediglich an der Unsicherheit der in die Rechnung eingehenden Beobachtungen, sondern an den Principien der ganzen Ueberlegungen über den „Radius der Wirkungssphäre“, über die Art, wie die räumliche Ausdehnung der Molecüle in die Weglänge und in die Zustandsgleichung eingeht etc., Ueberlegungen, die man aber vorläufig mit der ihnen anhaftenden Unsicherheit hinnehmen muss, will man nicht überhaupt das intellectuelle Opfer eines Verzichtes auf derartige Speculationen bringen; wenn man nur jederzeit ihrer grossen Unsicherheit eingedenk bleibt.

	$\eta_0$	$L_0$	$Q_0$	$b$	$q$	$N = \frac{Q_0}{q}$
Luft . . . . .	1677	912	19400	0,0025 <sup>2)</sup>	3,42	21
Stickstoff . . . .	1659	918	19200	0,00176 <sup>3)</sup>	2,42	42
Wasserstoff . . .	861	1783	9900	0,0024 <sup>4)</sup>	6,42	3*
				0,00049 <sup>4)</sup>	1,31	73
Kohlensäure . . .	1383	613	28800	0,0028 <sup>5)</sup>	2,58	55
				0,00059 <sup>5)</sup>	0,54	1252*
Stickoxydul . . .	1353	598	29500	0,00191 <sup>6)</sup>	1,71	128
Aethylen . . . .	922	508	34800	0,0025 <sup>7)</sup>	1,91	121
Wasserdampf . . .	909	628	28100	0,00105 <sup>8)</sup>	0,99	365
Schweflige Säure	1225	444	39800	0,00249 <sup>9)</sup>	1,66	184
Chloräthyl . . .	889	325	54400	0,00397 <sup>9)</sup>	1,94	184
Chlorwasserstoff .	1379	672	26300	0,00173 <sup>9)</sup>	1,74	110
	$10^{-7}$	$10^{-8}$ cm	cm <sup>3</sup>		$10^{-8}$ cm	$10^{18}$

1) Die extremen Werthe für  $N$ , welche in der Tabelle mit \* bezeichnet sind, gehen übrigens aus einer Berechnungsweise hervor, bei welcher *nur* die Abweichung für Wasserstoff und Kohlensäure vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz berücksichtigt ist, während die anderen, dem Mittel näheren Werthe für dieselben Gase aus den Abweichungen auch vom Gay-Lussac'schen Gesetze abgeleitet sind. Vgl. O. E. Meyer, l. c. p. 74. 230.

2) Van der Waals-Roth, l. c. p. 72; und Berechnung von O. E. Meyer, l. c., p. 74.

3) O. E. Meyer, l. c. p. 74.

4) Van der Waals-Roth, l. c. p. 99.

5) Van der Waals-Roth, l. c. p. 74. 81. 85. 94. 136.

6) Van der Waals-Roth, l. c. p. 84. 136.

7) Van der Waals-Roth, l. c. p. 86. 101. 136.

8) Van der Waals-Roth, l. c. p. 135.

9) Van der Waals-Roth, l. c. p. 136.

### III. Berechnung des electrischen Elementarquantums.

Die folgende Rechnung knüpft an die „Berechnung der electrostatischen Wirkung der electrolytischen Ladungen von 1 mg Wasser“ an, welche Hr. v. Helmholtz im Anhang I zur Faraday-Rede gegeben hat.

Nach den neuesten Bestimmungen von F. und W. Kohlrausch<sup>1)</sup> scheidet 1 Ampère in 1 sec 0,1740 ccm Knallgas, also 0,1160 ccm Wasserstoff von 0° und Atmosphärendruck aus. Die in 1 sec von der Intensität 1 Ampère durch einen Querschnitt des Stromes transportirte Electricitätsmenge ist gleich  $10^{-1}$  electromagnetischen, oder gleich  $3 \cdot 10^9$  electrostatischen C. G. S.-Einheiten. Davon fließt die Hälfte als positive Electricität in der einen, die Hälfte als negative in der anderen Richtung. Als den betrachteten Querschnitt nehmen wir die Kathode. Die sämmtlichen als Kation vorhandenen *H*-Atome sind ursprünglich positiv beladen. Von denjenigen, welche als neutrales Gas entweichen, gibt die Hälfte bei der Electrolyse die positive Ladung an die Kathode ab, erhält dafür negative Ladung und vereinigt sich mit der anderen Hälfte, welche ihre positive Ladung behalten hat, zu Moleculen, welche je ein positives und je ein negatives Atom enthalten. Hieraus und aus den obigen Zahlenangaben folgt, dass in 0,1160 ccm Wasserstoffgas die gesammte Ladung der positiven bez. der negativen Atome  $15 \cdot 10^8$  positive bez. negative electrostatische C. G. S.-Einheiten beträgt. Nennen wir *E* den absoluten Werth der Ladung einer Art, welche in 1 ccm Wasserstoff bei 0° und Atmosphärendruck vorhanden ist, so folgt

$$E = 129 \cdot 10^8 \text{ cm}^{3/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1} \text{ pro ccm.}$$

Für ein Gas, dessen Molecüle aus 2 zweiwerthigen oder dreiwerthigen Atomen bestehen, z. B. für Sauerstoff und Stickstoff, hat *E* den zweifachen oder dreifachen Werth.

An die erste Ausführung dieser Rechnung hatte ich die Beantwortung der Frage angeknüpft, ob die electrolytische Leitung in einem Gase durch die Ionenladungen auch bei den

1) F. und W. Kohlrausch, Wied. Ann. 27. p. 59. 1886.

stärksten Verdünnungsgraden noch leicht vorstellbar erscheine.<sup>1)</sup> Die stärkste Verdünnung, welche mit Toepler-Hagen'schen Quecksilberluftpumpen erreicht wird, beträgt etwa ein Hundert-Milliontel Atmosphäre.<sup>2)</sup> Dabei kommen also auf 1 ccm Wasserstoff noch 129 electrostatische Einheiten positiver und negativer Electricität und entsprechend das Doppelte bez. Dreifache für Sauerstoff resp. Stickstoff. Eine Kugel von 1 cm Halbmesser auf ein Potential von 300 Volt geladen, enthält eine electrostatische Mengeneinheit. Ein schneller Uebergang einer solchen Ladung von der Kugel in das Gas würde also auch bei den grössten herstellbaren Verdünnungen für die Vorstellungen keine Schwierigkeit machen.

Aus der oben berechneten electrischen Gesamtladung einer Art  $E$ , welche in 1 ccm Wasserstoffgas vorhanden ist, und aus der Zahl  $N$  der Molecüle ergibt sich eine angenäherte Berechnung der Ladung einer Valenzstelle. Die Unsicherheit dieser und aller analogen Berechnungen soll nach dem Vorgange von Hrn. A. P. Chattock (vgl. Citat p. 415) durch das Zeichen  $\approx$  statt des Gleichheitszeichens angedeutet werden. Für  $N \approx 10^{20}$  wird das Helmholtz'sche Elementarquantum

$$\varepsilon = \frac{E}{N} \approx 129 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{3/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}.$$

Hr. E. Budde findet  $510 \cdot 10^{-12}$  C. G. S.; G. J. Stoney<sup>3)</sup>  $30 \cdot 10^{-12}$  C. G. S. Nach den früheren Ausführungen würden die extremsten der in der Tabelle auf p. 395 vorkommenden Werthe von  $N$  für das Elementarquantum Abweichungen bis zum 30fachen und bis zu einem Zwölftel von dem oben angegebenen mittleren Werthe ergeben.

#### IV. Grössenverhältniss von Gravitation, electrostatischen und electrodynamischen Kräften zwischen den Atomen eines Molecüls.

Hr. v. Helmholtz hat in der Faraday Rede bereits gezeigt, dass die electrolytischen Ladungen von Wasserstoff

1) F. Richarz, Sitzungsber. Niederrh. Ges. Bonn 47. p. 114, 1. December 1890. Vgl. H. Ebert und E. Wiedemann, Wied. Ann. 50. p. 28/30. 1893.

2) E. B. Hagen, Wied. Ann. 12. p. 438. 1881; A. Raps, Wied. Ann. 48. p. 379. 1893.

3) G. J. Stoney, Trans. Royal Dublin Soc. (2) 4. p. 563—608, 1891.

und Sauerstoff im Wasser, wenn seine beiden chemischen Bestandtheile, ohne ihre Ladungen zu verlieren, voneinander getrennt werden könnten, eine Anziehung aufeinander ausüben würden, welche der gegenseitigen Gravitation ihrer ponderablen Träger um das 400,000 Billionenfache überlegen wäre.<sup>1)</sup> Da beide Arten von Kräften dem Newton'schen Gesetze gehorchen, kann man die Vergleichung beider Kräfte unabhängig von der Entfernung und Masse machen. Diesen Schluss können wir also auch unmittelbar übertragen auf die beiden Atome eines Molecüls. Wenn nun auch dabei die Voraussetzung nicht erfüllt ist, dass die beiden Atome gegenüber ihrer Entfernung als Punkte zu betrachten sind, so werden doch die electricischen Ladungen ihren Sitz an den einander zugekehrten Seiten der Atome haben und also a fortiori die Anziehung der electricischen Ladungen sehr viel grösser sein, als die Gravitation der beiden Atome aufeinander.

Infolge der Wärmebewegung werden aber die Valenzladungen der beiden Atome eines Molecüls auch electrodynamische Kräfte aufeinander ausüben können. Im gasförmigen Zustande wird das Molecül als Ganzes eine fortschreitende Bewegung haben, deren Geschwindigkeit mit  $u$  bezeichnet werde; ausserdem wird das Molecül Drehung um den Schwerpunkt ausführen, wobei noch der Abstand der beiden Atome veränderlich sein kann. Unter vereinfachenden Annahmen ist leicht zu zeigen, dass die electrodynamische Kraft der sich bewegenden Valenzladungen gegen die electrostatischen ausserordentlich klein ist.

Die beiden Atome sollen gleiche Masse haben; sie sollen mit ihren Ladungen  $e$  als punktförmig angenommen werden; die innere Molecularbewegung soll in einer Umkreisung des gemeinschaftlichen Schwerpunktes mit constanter Geschwindigkeit  $c$  bestehen. Die electrodynamische Wirkung, die theils von der fortschreitenden Bewegung, theils von der inneren Kreisbewegung herrührt, kann der Grössenordnung nach etwa aus einem der electrodynamischen Grundgesetze berechnet werden. Weber's Gesetz gäbe keine Wirkung. Die Grundgesetze von Riemann und Clausius ergeben eine solche in Richtung der

1) H. v. Helmholtz, Vorträge und Reden 2. p. 317.



Verbindungsline; bezeichnen wir mit  $r$  den Abstand der beiden Atome, mit  $v$  die Lichtgeschwindigkeit, so ergibt sich für die electrische Gesamtkraft stets ein Ausdruck von der Form

$$\frac{e^2}{r^2} \left( 1 + n \frac{u^2}{v^2} \right).$$

Für die innere Kreisbewegung ist  $c$  statt  $u$  zu setzen;  $n$  ist ein Zahlenfactor, der für die verschiedenen Berechnungsweisen resp. für die beiden Bewegungsarten verschiedene, zwischen  $-4$  und  $+4$  liegende Werthe hat; die electrodynamische Wirkung wird zu vernachlässigen sein, wenn  $u$  und  $c$  klein sind gegen  $v = 3 \cdot 10^{10}$  cm sec $^{-1}$ .

Was zunächst  $u$  betrifft, so ist sein Mittelwerth aus der kinetischen Gastheorie bekannt<sup>1)</sup>; derselbe ist am grössten für Wasserstoff  $= 1,7 \cdot 10^5$  cm sec $^{-1}$ , also in der That klein gegen  $v$ . Für  $c$  erhalten wir einen Anhalt aus der Theorie des Wärme Gleichgewichtes zwischen mehratomigen Gasmoleculen von Hrn. Boltzmann.<sup>2)</sup> Nach derselben ist die mittlere lebendige Kraft  $L_a$  der fortschreitenden Bewegung eines Molecüls gleich der gesammten mittleren lebendigen Kraft  $l$  eines Atoms. Nenne ich noch die mittlere lebendige Kraft der inneren Bewegung in einem Molecül  $L_i$ , so ist die gesammte lebendige Kraft eines Molecüls  $= L_a + L_i$ , und bei einem zweiatomigen Molecül der auf ein Atom entfallende Antheil

$$l = \frac{(L_a + L_i)}{2}.$$

Aus Boltzmann's Resultat  $l = L_a$  folgt daher

$$L_i = L_a.$$

Geschieht, wie zur Vereinfachung angenommen werden musste, die fortschreitende Bewegung mit der constanten Geschwindigkeit  $u$ , die innere Kreisbewegung mit der constanten linearen Geschwindigkeit  $c$ , so ist also  $c = u$ . Auch  $c$  ist mithin klein gegen die Lichtgeschwindigkeit  $v$ , und unter den vereinfachenden Annahmen jede electrodynamische Wirkung der bewegten Valenzladungen aufeinander zu vernachlässigen.

1) O. E. Meyer, Kinet. Gastheorie, p. 45.

2) L. Boltzmann, Sitzungsber. der Wiener Akad. mathem. Kl. 63. p. 417. 1871.

Wenn nun auch die Voraussetzungen nicht erfüllt sind, dass erstens die Atome und ihre Ladungen als punktförmig anzusehen sind, zweitens, dass die intramoleculare Bewegung der Atome in Umkreisung des Schwerpunktes besteht, so wird dadurch doch nicht die Grössenordnung im Verhältnisse von electrostatischer und electrodynamischer Kraft geändert werden. Wir werden also letztere ebenso wie die Gravitation gegenüber der ersten Kraft vernachlässigen können.

Ueber andere Kräfte ausser den electricischen und der Gravitation, welche zwischen den Atomen eines Molecüls thätig sein könnten, wissen wir nichts Sicheres. Wir wollen daher im Folgenden für einige Fälle, in welchen ein Vergleich mit anderen experimentellen Daten zu Gebote steht, zusehen, zu welchen Folgerungen die Annahme führt, dass die electrostatischen Kräfte der Ladungen der Valenzstellen die einzigen zwischen zwei Atomen eines Molecüls wirksamen Kräfte seien.

#### V. Die Dissociationswärme eines aus zwei Atomen bestehenden Molecüls.

Die Wärmeentwicklung bei chemischen Processen wird im Sinne der Helmholtz'schen electrochemischen Theorie vornehmlich durch die Verschiedenheit der Anziehung der ponderablen Materie für die beiden Arten der Electricität bedingt sein. Betrachten wir z. B. die Bildung von Chlorwasserstoff aus Chlorknallgas. Aus den neutralen Molecülen  $(H +) (-H)$  und  $(Cl +) (-Cl)$  gehen schliesslich die Molecüle  $(H +) (-Cl)$  hervor. Die erste Phase des Processes ist die Trennung der zu je zweien verbundenen Wasserstoff- und Chloratome. Dabei leistet die Anziehung der beiden entgegengesetzten Ladungen negative Arbeit. Die zweite Phase besteht darin, dass die negative Hälfte der H-Atome ihre schwach festgehaltene negative Ladung an Cl-Atome abgeben und dafür die stärker angezogene positive Ladung erhalten, während die Hälfte der Cl-Atome ihre schwach festgehaltene  $+\epsilon$  abgeben und dafür die stärker angezogene  $-\epsilon$  erhalten. Das Resultat dieses Austausches ist also, dass alle H-Atome positiv und alle Cl-Atome negativ beladen sind und offenbar leisten bei diesem Austausch die Anziehungskräfte zwischen den ponderablen Atomen und den Electricitäten positive Arbeit. Die dritte Phase des Processes

ist die Vereinigung je eines ( $H +$ ) mit einem ( $- Cl$ ) Atom zu neutralen Salzsäuremoleculen. Hierbei leistet die Anziehung der beiden Ladungen positive Arbeit. Die Arbeitsleistungen während der ersten und dritten Phase werden annähernd gleich und entgegengesetzt sein, sodass die chemische Wärmeentwicklung hauptsächlich durch die zweite Phase, also durch die Verschiedenheit der Anziehungskraft ein und derselben Valenzstelle für die beiden Arten der Electricität gegeben ist.

Ganz anders verhält es sich bei der Dissociation eines Gases. Die neutralen Molecüle ( $X +$ ) ( $- X$ ), welche durch eine Bindung zusammenhaften, sollen bei höherer Temperatur in die beiden isolirten Atome zerfallen. Wenn die Anziehung der beiden Ladungen die einzige zwischen den Atomen wirksame Kraft ist, würde die negative Arbeit derselben wesentlich die Wärmeabsorption bei der Dissociation bedingen. In Bezug auf die zuzuführende Energie ist ausser der von den Kräften geleisteten Arbeit noch zu berücksichtigen, welchen Inhalt an lebendiger Kraft das dissociirte Gas einerseits und das nicht dissociirte Gas andererseits besitzen. Wir gehen aus von dem dissociirten Gase. Das Volumen soll constant sein, sodass äussere Arbeit nicht geleistet wird. Wir denken uns das dissociirte Gas abgekühlt bis auf eine Temperatur, bei welcher die Vereinigung aller Atome zu zweien eintreten kann, denken uns aber zunächst das Gas bei dieser Temperatur noch dissociirt. Dann soll die Association eintreten und nach derselben das Gas wieder auf die vorherige Temperatur gebracht werden. Die hierbei zu entziehende Wärmemenge ist die „Dissociationswärme“. Der Gehalt an lebendiger Kraft ist vor und nach der Association derselbe; dies folgt unmittelbar daraus, dass bei derselben Temperatur der Mittelwerth der gesamten lebendigen Kraft je eines Atoms, auch bei verschiedenen Gasen, stets denselben Werth hat, einerlei, ob die Atome isolirt oder zu Moleculen verbunden sind. Da also der Inhalt an lebendiger Kraft ungeändert bleibt, ist die Dissociationswärme gleich der Veränderung der potentiellen Energie, oder gleich der Arbeit der Kräfte, welche die beiden Atome eines Molecüls aufeinander ausüben.

Diese Anziehung soll nun nach unserer Annahme durch die electrostatische Kraft der Valenzladungen gegeben sein.

Wenn diese wieder als punktförmig angenommen werden und im Zustande der Association sich im Abstände  $r$  voneinander befinden, so ist die Arbeit bei der Annäherung aus unendlicher Entfernung nach der Bezeichnung unserer früheren Gleichungen für ein Molecül gleich  $\epsilon^2/r$ .

Bezeichnen wir den Mittelwerth einer Grösse  $x$  wie üblich durch  $\bar{x}$ , so wird dieselbe Arbeit für alle  $N$ -Molecüle in einem Kubikcentimeter

$$W = N \epsilon^2 \frac{1}{\bar{r}}.$$

Das einem Doppelstern vergleichbare System der sich um einander bewegenden beiden Atome wird, in Bezug auf die Raumerfüllung bei den Zusammenstössen des Molecüls sich ähnlich verhalten wie eine Kugel, deren Durchmesser gleich ist dem mittleren Abstände der beiden Atome <sup>1)</sup>;  $\bar{r}$  kann gleich dem Moleculardurchmesser  $\varrho$  von p. 11 genommen werden. Wenn ferner grosse Abweichungen des Momentanwerthes  $r$  vom Mittelwerthe  $\bar{r}$  nur sehr selten vorkommen, so kann auch ohne Fehler der Grössenordnung

$$\frac{1}{\bar{r}} \approx \frac{1}{\bar{r}} \approx \frac{1}{\varrho}$$

gesetzt werden. Dass diese Voraussetzung erfüllt ist, ist schon von vornherein plausibel; es folgt aber auch aus Hrn. Boltzmann's kinetischer Theorie mehratomiger Gase. Nach derselben ist für ein Atom bei gegebener Lage und gegebener lebendiger Kraft jede Richtung gleich wahrscheinlich.<sup>2)</sup> Daraus folgt für ein aus zwei Atomen bestehendes Molecül, dass eine Bewegungsrichtung, welche zu der Verbindungslinie der beiden Atome nahe senkrecht ist, sehr viel häufiger vorkommt als jede andere, und dass die Häufigkeit abnimmt bis zur Bewegungsrichtung in der Verbindungslinie selbst. Z. B. verhält sich die Wahrscheinlichkeit einer Bewegungsrichtung, welche mit der Verbindungslinie der beiden Atome einen Winkel von  $89^\circ$  bis  $90^\circ$  einschliesst, zu der Wahrscheinlichkeit einer solchen in einem Winkel von  $0^\circ$  bis  $1^\circ$  ebenso, wie auf der Erdkugel der Flächeninhalt der äquatorialen Zone von  $0^\circ$  bis  $1^\circ$  geogr.

1) Vgl. O. E. Meyer, Kinet. Gastheorie, p. 213.

2) L. Boltzmann, l. c. p. 416.

Breite zu der Polarkappe von  $89^\circ$  bis  $90^\circ$  Breite. Wenn nun die der tangentialen nahe Bewegungsrichtung an Häufigkeit so sehr überwiegt, so muss die Bahn der nach unserer Annahme unter dem Einfluss einer Newton'schen Kraft sich um einander bewegenden Atome sehr viel häufiger eine nahezu kreisförmige, d. h. elliptische mit geringer Excentricität, als eine gestreckte von grosser Excentricität sein.<sup>1)</sup> Dann ist auch die Voraussetzung erfüllt, dass die Momentanwerthe von  $r$  sehr selten weit vom Mittelwerth  $\bar{r}$  abweichen, und es kann also

$$\frac{1}{r} \approx \frac{1}{\bar{r}}$$

gesetzt werden.

Dies eingesetzt wird die Gleichung für die Dissociationswärme:

$$Wq \approx N\epsilon^2.$$

Die Dissociationswärme  $W$  ist für einige dem theoretisch betrachteten Falle entsprechende Gase bekannt; werden für  $q$ ,  $N$ ,  $\epsilon$  ferner ihre im früheren angenommenen Werthe gesetzt, so lässt sich unsere Gleichung controlliren; dass dieselbe für Untersalpetersäure und Joddampf der Grössenordnung nach erfüllt ist, habe ich bereits früher bestätigt.<sup>2)</sup>

Der Vorgang der Dissociation von Untersalpetersäure  $N_2O_4$  zu  $2NO_2$  ist für uns vollkommen analog der Dissociation

1) Vorstehende Ueberlegung lässt sich analytisch durchführen; vgl. Verh. d. Phys. Ges. zu Berlin, 10. p. 76, 77; 26. Juni 1891. Es ergibt sich ein Resultat von der Form:

$$\frac{1}{r} = \frac{q}{r}.$$

Der Faktor  $q$ , nahe = 1, kommt bei der Unsicherheit der anderen Ueberlegungen nicht in Betracht.

2) F. Richarz, Sitzungsber. d. Niederrh. Ges. 48. p. 25, 26; 12. Jan. 1891. Verh. d. Phys. Ges. Berlin, 10. p. 73—79, 1891. Die Literatur über die Messungen der Dissociationswärme vgl. daselbst, und Wied. Ann. 48. p. 491/492. 1893. — Welche von den vier Grössen  $W$ ,  $q$ ,  $N$ ,  $\epsilon$  man vermöge meiner obigen Gleichungen aus den drei übrigen berechnet, um den so berechneten Werth mit dem direct beobachteten zu vergleichen, ist selbstverständlich gleichgültig. In meiner ersten Publication hatte ich  $q$  gewählt, in der zweitgenannten  $\epsilon$ ; Hr. Ebert führt die Rechnung für  $W$  durch. (Wied. Ann. 50. p. 255—260. 1893.)

von zwei Atomen, die mit einer Bindung verknüpft sind; denn die einwerthige Gruppe



spielt bei derselben vollkommen die Rolle eines Atoms.

Aus den Versuchen von Berthelot und Ogier ergibt sich für Untersalpetersäure (bezogen auf die in 1 ccm bei 0° und Atmosphärendruck enthaltene Masse):

$$W = 25 \cdot 10^6 \text{ Erg pro ccm.}$$

Für die Dissociation des Joddampfes hat Hr. Boltzmann aus Versuchen von Fr. Meyer und J. M. Crafts für die im selben Volumen enthaltene Masse berechnet:

$$W = 54 \cdot 10^6 \text{ Erg pro ccm.}$$

Endlich hat Hr. E. Wiedemann aus Messungen der Wärmemenge, welche zur Ueberführung des Banden- in das Linienspectren nöthig ist, gefunden, dass einem Gramm Wasserstoffgas von gewöhnlicher Temperatur zur Zerlegung in seine Atome etwa 128 000 Gramm-Calorien zugeführt werden müssen.<sup>1)</sup> Daraus ergibt sich für die im Kubikcentimeter bei 0° und Atmosphärendruck enthaltene Masse:

$$W = 483 \cdot 10^6 \text{ Erg pro ccm.}$$

Auch diesen Werth habe ich, wie die beiden anderen, schon bei der ausführlichen Zusammenstellung des lediglich kinetischen Theiles meiner Schlussfolgerungen mit in Betracht gezogen.<sup>2)</sup>

Die abgeleitete Gleichung für die Dissociationswärme wollen wir so benutzen, dass wir aus  $W$ ,  $\rho$  und  $N$  den Werth von  $\epsilon^2$  berechnen, welcher Werth die Constante in der Newton'schen Kraft zwischen den Valenzladungen ist und in allen Consequenzen der Theorie auftreten muss und gegebenenfalls berechnet werden kann, so auch weiterhin im nächsten Abschnitt dieser Arbeit. Setzen wir  $N \approx 10^{20}$ ,  $\rho \approx 10^{-8}$  cm, so erhalten wir aus den betreffenden Werthen der Dissociationswärme

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 10. p. 253. 1880; 18. p. 509. 1883; Ostwald, Allgem. Chemie. 2. p. 49.

2) F. Richarz, Wied. Ann 48. 492. 1893.

bei Untersalpetersäure:  $\epsilon \approx 50 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}$

bei Joddampf:  $\epsilon \approx 73 \cdot 10^{-12}$  „

bei Wasserstoff:  $\epsilon \approx 220 \cdot 10^{-12}$  „

Dass diese Werthe mit dem aus der Electrolyse folgenden  $\epsilon \approx 129 \cdot 10^{-12}$  so nahe übereinstimmen, ist bei der grossen Unsicherheit der Berechnungen und der Willkür verschiedener Annahmen theilweise Zufall; man darf durchaus nicht sagen, dass durch diese Uebereinstimmung die electrochemische Theorie bestätigt sei. Denn es könnten ausser den electrostatischen Kräften der Valenzladungen noch andere Kräfte von doppelter, dreifacher oder ähnlicher Grösse vorhanden sein, ohne dass die gefundene Uebereinstimmung innerhalb der Grenzen ihrer Unsicherheit gestört würde. Das aber werden wir sagen dürfen, dass wir nicht in Widerspruch mit den experimentellen Daten für die Dissociationswärme treten, wenn wir mit Hrn. v. Helmholtz annehmen, dass die chemischen Kräfte zwischen den Atomen mit den electrostatischen zwischen den Valenzladungen identisch sind.

#### VI. Anwendung des Satzes vom Virial und der Boltzmann'schen Theorie mehratomiger Gase.

Die innere Bewegung der Atome in einem Molecül ist eine stabile; auf sie lässt sich daher der Virialsatz von Clausius anwenden.<sup>1)</sup> Da die Zahl der in Wechselwirkung begriffenen Molecüle sehr klein ist, gegen die Gesamtzahl, kann von den Kräften der Molecüle untereinander abgesehen werden. In einem gegebenen Augenblicke kommen alle möglichen Zustände der relativen Bewegung und Lage, welche die Atome eines Molecüls nacheinander annehmen, gleichzeitig bei den verschiedenen Molecülen vor. Es werde mit  $A_i$  die gesammte lebendige Kraft der inneren Bewegung der Atome in der Volumeneinheit, also diejenige der Bewegung der Atome relativ zum Schwerpunkte des Molecüls, welchem sie angehören, bezeichnet.  $f(r)$  sei die gegenseitige Anziehung der Atome eines Molecüls. Dann ergibt nach obigem der Virialsatz<sup>2)</sup>:

$$A_i = \frac{1}{2} \sum r f(r)$$

1) Clausius, Sitzungsber. der Niederrh. Ges. 27. p. 114. 1870, Pogg. Ann 141. p. 125. 1870; Jubelbd. p. 411. 1874; Literatur vgl. Wied. Ann. 48. p. 468. 1893.

2) F. Richarz, Wied. Ann 48. p. 470. ff. 1893.



Für die gesammte lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle in der Volumeneinheit,  $A_n$ , ergibt sich ebenfalls aus dem Virialsatz <sup>1)</sup>

$$A_n = \frac{3}{2} p,$$

wo  $p$  der Druck ist.

Die bereits mehrfach erwähnte kinetische Theorie mehratomiger Gase von Hrn. Boltzmann ergibt  $A_i = A_n$  für zweiatomige Gase, von welchem Resultat (auf ein Molecül bezogen) bereits auf p. 399 Gebrauch gemacht wurde. Wir erhalten also:

$$\sum r f(r) = 3p.$$

Nimmt man nun wieder an, die Kraft  $f(r)$  sei die electrostatische Anziehung der Valenzladungen, und die Atome nur mit einer Bindung verknüpft, so ist  $f(r) = \epsilon^2/r^2$ , und bei Einführung unserer früheren Bezeichnungen kann gesetzt werden:

$$\sum r f(r) = N \epsilon^2 \overline{\frac{1}{r}} \approx \frac{N \epsilon^2}{\varrho}.$$

Der Virialsatz ergibt dann:

$$N \epsilon^2 \approx 3p \varrho.$$

$p$  ist gleich  $1,01 \cdot 10^6$  Dynen pro  $\text{cm}^2$ ; nimmt man wieder  $N \approx 10^{20}$ ,  $\varrho \approx 18^{-8} \text{ cm}$ , so folgt:

$$\epsilon \approx 17 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{3/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}.$$

Auch dieser Werth liegt wieder innerhalb der Grenzen der Unsicherheit des aus der Electrolyse folgenden.

Die vorstehende Berechnung aus Virialsatz und Boltzmann's Theorie ist nicht unabhängig von derjenigen aus der Dissociationswärme nach der Gleichung:

$$W = N \epsilon^2 \overline{\frac{1}{r}}.$$

Denn hieraus und aus dem Virialsatz in der Form:

$$3p = N \epsilon^2 \overline{\frac{1}{r}}$$

würde sich ergeben  $W = 3p$ , welche Bedingung aber nicht erfüllt ist. Vielmehr ist die Bedingung der Stabilität der Mole-

1) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 470 ff. 1893.

cüle, wie ich an anderem Orte nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, dass  $W$  gross sei gegen  $p$  und zwar so, dass  $e^{W/p}$  gross ist gegen 1. Die Stabilitätsbedingung ist, wie l. c. gezeigt, in der That erfüllt, da  $W/p$  für  $N_2O_4$  gleich 25, für  $J_2$  gleich 53, für  $H_2$  gleich 478 ist. Unser jetziger Widerspruch gegen diese allgemein gültige und erfüllte Stabilitätsbedingung rührt davon her, dass wir zur Vereinfachung die Atome als Massenpunkte betrachteten und zwischen ihnen eine Kraft angenommen haben, welche einer Potenz der Entfernung proportional ist; dies ist wie l. c. p. 477 nachgewiesen, unzulässig. Molecüle, deren Atome durch eine Newton'sche Kraft verbundene Massenpunkte wären, sind nicht stabil; eine einfache Rechnung, welche der l. c. p. 483 ff. analog ist, ergibt für solche Molecüle zwei Zustände, die an Wahrscheinlichkeit allen anderen weit überlegen sind: Entweder fallen die Atome dauernd in einen Punkt zusammen, oder sie sind soweit voneinander entfernt, dass sie keine Kräfte aufeinander ausüben, was der Dissociation entspricht.

Trotzdem kommt der Widerspruch für uns bei der Berechnung des Elementarquantums  $\epsilon$  nicht in Betracht, weil die Bedingung  $e^{W/p}$  gross gegen 1 schon durch mässige Werthe von  $W/p$  erfüllt ist, und die Unsicherheit in unseren Berechnungen so gross ist, dass ihre Grenzen noch weit mehr verschiedene Werthe einschliessen. Von „Uebereinstimmung“ kann von vornherein keine Rede sein, sondern nur von „Nichtwidersprechen“.

#### VII. Vergleich mit den Lichtschwingungen.

Halten wir weiterhin wie bisher an der Annahme fest, dass wir die Atome als Punkte ansehen dürfen, welche im gasförmigen Zustande frei um einander beweglich sind. Ist dann nur die electrostatische Kraft zwischen denselben wirksam, so kann die Dauer eines Umlaufes um den gemeinsamen Schwerpunkt aus der Gleichung angegeben werden, welche für die Planetenbewegung das dritte Keppler'sche Gesetz liefert; dabei werde angenommen, dass die beiden Atome des Molecüls nur durch eine Valenz verbunden seien.

1) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 490 ff. 1893.

Wenn zwei Massenpunkte  $m_1$  und  $m_2$  unter dem Einflusse der Gravitationskraft

$$f(r) = G \frac{m_1 m_2}{r^2}$$

sich bewegen, so ist das dritte Kepler'sche Gesetz

$$\frac{4\pi^2 A_1^3}{T^2} = \frac{G m_2^3}{(m_1 + m_2)^2},$$

wo  $A_1$  die grosse Halbaxe der Bahnellipse von  $m_1$ ,  $T$  die Umlaufzeit ist.

Die electrostatische Kraft ist  $f(r) = \epsilon^2/r^2$ ; also ist zu setzen  $G m_1 m_2 = \epsilon^2$ ; führen wir ferner die ganze grosse Axe  $\mathfrak{A}_1 = 2 A_1$  ein, so wird

$$T = \frac{\pi}{\epsilon} \sqrt{\frac{m_1}{2}} \sqrt{\mathfrak{A}_1^3} \frac{m_1 + m_2}{m_2}.$$

Nehmen wir die beiden Atome als gleich an, so ist  $m_1 = m_2 = m$ , und auch der Index von  $\mathfrak{A}_1$  fällt weg, da die beiden Bahnellipsen gleich werden; also

$$T = \frac{\pi}{\epsilon} \sqrt{2m} \sqrt{\mathfrak{A}^3}.$$

Bilden wir nun die Mittelwerthe über alle Molecüle in einem endlichen Volumen, so kann nach denselben Ueberlegungen, wie sie auf p. 402 angestellt wurden, ohne Fehler in der Grössenordnung für die grosse Axe  $\mathfrak{A}$  der Durchmesser eines Molecüls gesetzt werden  $\approx 10^{-8}$  cm. Der kleinste Werth für  $T$  ergibt sich bei Wasserstoff, wo  $2m$ , die Masse eines Molecüls, den kleinsten Werth hat. Die Dichtigkeit des Wasserstoffes zu  $895 \cdot 10^{-7}$  und die Zahl der Molecüle in 1 ccm zu  $10^{20}$  angenommen, wird  $2m \approx 89,5 \cdot 10^{-26}$ . Für Wasserstoff wird daher

$$T \approx 23 \cdot 10^{-15} \text{ sec.}$$

Stillschweigende Voraussetzung bei der Berechnung der mittleren Umlaufzeit  $T$  ist, dass die Zusammenstösse der Molecüle untereinander nicht so häufig stattfinden, dass eine regelmässige Centralbewegung der Atome um einander gar nicht zu Stande kommt. Jene Voraussetzung ist aber, wie die kinetische Gastheorie zeigt, erfüllt. Die grösste Stosszahl gilt für Wasserstoff, nämlich  $95 \cdot 10^8$  in der Secunde<sup>1)</sup>; mithin

1) O. E. Meyer, Kinet. Gastheorie. p. 142.

die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen  $105 \cdot 10^{-11}$  sec. Also kommen bei Wasserstoff rund 4000 Umläufe der Atome um einander auf die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen.

„Wenn nun eine positive und eine negative Ladung mit den beiden Atomen eines Molecüls verbunden, sich um einander drehen, so ist ein solches System offenbar äquivalent einer electrischen Schwingung. Von dem rotirenden Atompaar werden daher auch, wie von einer Hertz'schen Schwingung, electrodynamische Wellen ausgestrahlt, und bei hinreichender Schnelligkeit müssten dieselben vom Auge als Licht wahrgenommen werden. Da nun aber die Gase bei  $0^\circ$  nicht leuchten, muss die Schwingungsdauer jener electrodynamischen Wellen grösser sein, als die der langsamsten Lichtwellen. Für die äussersten rothen Wellen ist die Schwingungsdauer rund

$$\tau = 25 \cdot 10^{-16} \text{ sec.}$$

Die Schwingungsdauer der electrodynamischen Welle, welche das rotirende Molecül ausstrahlt, ist gleich der Umlaufszeit  $T$ ; und, wie verlangt, ist der kleinste Werth für diese, wie er bei Wasserstoff sich ergibt, grösser als  $\tau$ .<sup>1)</sup> Der Werth für  $T$  bei Wasserstoff ist aber nur zehnmal grösser als  $\tau$ , und vielleicht dürfen wir daraus vermuthen, dass unter Umständen doch die betrachtete electrodynamische Welle in den Bereich der Lichtwellen eingreift. Da nun  $T$  nur der Mittelwerth der verschiedenen bei verschiedenen Molecülen gleichzeitig vorhandenen Umlaufzeiten ist, so würde das Gas bei einer gegen die normale beschleunigten Umlaufszeit in der angegebenen Weise ein continuirliches Spectrum aussenden; vielleicht trägt die so erzeugte Strahlung mit bei zur Bildung des continuirlichen Hintergrundes im Spectrum der Gase, welchen auch Hr. H. Kayser der „ungeordneten“, also der Wärmebewegung der Atome zuschreibt.<sup>2)</sup> Wie dem aber auch sei, es würde auch jede andere hinreichend schnelle periodische Bewegung der Valenzladungen zu Lichtstrahlung Anlass geben; sei es, dass die Atome sammt ihren Ladungen als Ganzes oscilliren, wie dies wohl bei festen Körpern und den ein Bandenspectrum liefernden Gasen der Fall sein dürfte; sei es,

1) Diese Strahlung würde also ultrarothern Wärmewellen entsprechen.

2) H. Kayser, Lehrbuch der Spectralanalyse. p. 98.

dass die Schwingungen innerhalb der einzelnen Atome vor sich gehen, wie bei den ein Linienspectrum liefernden Gasen.“

Zu dieser Stelle aus meiner vorläufigen Mittheilung vom 26. Januar 1891 habe ich nachzutragen, dass die Ansicht, der continuirliche Hintergrund der Gasspectra rühre von den Rotationen der Molecüle her, zuerst von Hrn. Eilhard Wiedemann ausgesprochen ist<sup>1)</sup>; in derselben Arbeit führt Hr. E. Wiedemann die continuirlichen Spectra bei glühenden festen Körpern oder Flüssigkeiten auf unfreie Schwingungen zurück; ferner wie schon früher Hr. v. Helmholtz<sup>2)</sup> die Bandenspectren auf freie Schwingungen der Atome im Molecularverband unter dem Einflusse der gegenseitigen Kräfte der Atome, die Linienspectren auf freie Schwingungen der Aetherhüllen isolirter Atome.

Bezüglich der Energie, welche die in dem Molecül oder im Atom oscillirenden Valenzladungen als Hertz'sche Schwingung ausstrahlen können, hat Hr. H. Ebert nachgewiesen<sup>3)</sup>, dass dieselbe nicht im Widerspruch steht mit der von Hrn. Eilhard Wiedemann gefundenen Strahlungsenergie eines Natriumatoms.<sup>4)</sup> Auch Hr. G. J. Stoney schreibt das Leuchten den Bewegungen der Valenzladungen zu<sup>5)</sup> und discutirt die Strahlung, welche durch Oscillationen unter dem Einflusse elastischer Kräfte hervorgerufen wird.

#### VIII. Molecularer Magnetismus.

Wenn eine Valenzladung infolge der Wärmebewegung eine kreisförmige oder ähnlich gestaltete, eine Fläche umschliessende Bahn beschreibt, so wird sie nach aussen electromagnetische Wirkung ausüben. Bei einer Bewegung wie bei dem bisher betrachteten Umlauf zweier als Punkte gedachter Atome von gleicher Masse um einander, müssen sich aber schon die electromagnetischen Wirkungen der beiden Atome eines Molecüls aufheben. Zunächst ist dies nicht mehr der Fall, wenn die beiden Atome des Molecüls verschiedene Masse

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 509. 1878; vgl. auch 10. p. 252. 1880.

2) H. v. Helmholtz, Pogg. Ann. 160. p. 182. 1877.

3) H. Ebert, Arch. de Genève (3) 25. p. 489, 15. Mai 1891; Wied. Ann. 49. p. 651. 1893.

4) E. Wiedemann, Wied. Ann. 37. p. 177. 1889.

5) G. J. Stoney, Trans. Roy. Dublin Soc. (2) 4. p. 563. 1891.

haben; dann wird die electromagnetische Wirkung der mit dem leichteren Atom verbundenen Ladung wegen der grösseren von der Bahn umschlossenen Fläche überwiegen. Denken wir uns aber weiterhin das Atom als räumlich ausgedehnt, so sind auch noch andere rotationelle Bewegungen der Valenzladungen mit oder im Atom denkbar, deren magnetische Gesamtwirkung für ein Molecül sich nicht aufhebt.<sup>1)</sup> Endlich können wir uns bei festen Körpern und Flüssigkeiten die Atome einzeln und ihre Bewegung voneinander unabhängig ausführend vorstellen, sodass wir uns als Grenzfall alle positiv geladenen Atome im einen Sinne, alle negativ geladenen Atome im entgegengesetzten Sinne rotirend, und alle Rotationsachsen parallel denken können, sodass sich in diesem Falle die magnetische Wirkung aller rotirenden Valenzladungen addiren würde. So kommt man dazu, die Zulässigkeit dieser Erklärung des molecularen Magnetismus dadurch zu prüfen, dass man eine annähernde Berechnung für den maximalen specifischen Magnetismus bei Sättigung ausführen kann.

Diese Vorstellungen knüpfen sich von selbst an die Beobachtung der mit oder im Atom bewegten Valenzladungen an. Nachdem ich dieselben bereits seit längerer Zeit wiederholt gesprächsweise geäussert und die im Folgenden mitgetheilte Rechnung durchgeführt hatte, fand ich kürzlich im XI. Abschnitt des 2. Bandes der mechanischen Wärmetheorie von Clausius<sup>2)</sup>, dass schon Wilhelm Weber sich von den Ampère'schen Molecularströmen die Anschauung gebildet hatte, dass dieselben in kreisförmiger Bewegung eines positiven Electricitätstheilchens um einen negativ electrischen Kern bestehe<sup>3)</sup>, ohne dass jedoch Weber diese Electricitätstheilchen mit den Ionenladungen identificirte.<sup>4)</sup>

1) Schon bei einem aus zwei gleichen, räumlich ausgedehnten Atomen bestehenden Gasmolecül zwingt die Verschiedenheit der Anziehung der ponderablen Masse für die beiden Arten der Electricität zu der Folgerung einer unsymmetrischen Lagerung der  $+e$  und  $-e$ , woraus dann bei Rotation eine magnetische Gesamtwirkung resultirt.

2) Clausius, *Mechan. Wärmetheorie* 2. p. 341/342. 1879.

3) Wilh. Weber, *Electrodynam. Maassbest.* p. 41. Leipzig 1871.

4) Dass der moleculare Magnetismus überhaupt auf Rotation der Ionenladungen beruhen könne, haben auch A. P. Chattock, *Phil. Mag.* (5) 34. p. 480. 1892 und H. Ebert, *Wied. Ann.* 48. p. 19. 1893 vermuthet.

Eine in Kreisbahn sich bewegende Electricitätsmenge  $e$  kann bezüglich ihrer electromagnetischen Wirkung als Kreisstrom aufgefasst werden. Als Stromintensität  $i$  ist dann einzuführen der Quotient aus Electricitätsmenge, welche in einer Zeit  $T$  einen Punkt der Kreisperipherie passirt, dividirt durch  $T$ . In der dualistischen Theorie passiren beim Strom gleiche positive und negative Mengen in entgegengesetzter Richtung den Querschnitt. Bewegte Electricität von einer Art allein repräsentirt in der electrodynamischen Wirkung also nur die halbe Stromintensität.

Bewegt sich demnach eine Electricitätsmenge  $e$  auf der Peripherie eines Kreises mit einer Umlaufzeit  $T$ , so ist sie electromagnetisch äquivalent der Stromintensität  $i = (e/2T)$ .

Eine Valenzladung electrostatisch gemessen ist annähernd  $\epsilon \approx 129 \cdot 10^{-12}$ ; also electromagnetisch gemessen  $\approx 43 \cdot 10^{-22}$ . Eisen gilt als vierwerthig; die vier Valenzstellen eines Eisenatoms als von gleicher Ladung vorausgesetzt würde also das obige  $e \approx 172 \cdot 10^{-22}$  electromagnetischen C. G. S.-Einheiten sein, wenn man sich alle vier Ladungen in beliebiger Weise auf der Peripherie desselben Kreises, denselben in gleichem Sinne durchlaufend, denkt.

Ein Kreisstrom von der Intensität  $i$ , welcher eine Fläche  $q$  umströmt, ist äquivalent einem Magneten vom Momente

$$\mathcal{M} = iq.$$

Nehmen wir den Kreisstrom von molecularen Dimensionen, so können wir setzen  $q \approx \delta^2$ , wo  $\delta$  die Kante des einem Eisenatom zukommenden Elementarwürfels ist. Hierfür erhalten wir folgenden angenäherten Werth.

Ein Molecül  $H_2$  hat eine Masse von etwa  $9 \cdot 10^{-25}$  g (vgl. p. 408). Ein Eisenatom  $Fe = 56 H = 28 H_2$ , also  $25 \cdot 10^{-24}$  g. Das specifische Volumen des Eisens ist 1 ccm: 7,7 g. Daraus folgt das Volumen des einem Eisenatom zukommenden Elementarwürfels  $33 \cdot 10^{-25}$  ccm, und die Kante desselben  $\delta \approx 1,5 \cdot 10^{-8}$  cm. Mithin  $q \approx \delta^2 \approx 2,3 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>.

Für das magnetische Moment eines Eisenatoms finden wir also die Annäherung:

$$\mathcal{M} \approx 2,3 \cdot 10^{-16} \cdot i \approx 2,3 \cdot 10^{-16} \cdot \frac{e}{2T}$$



und indem wir für  $e$  den obigen Werth einführen

$$\mathfrak{M} \approx \frac{2 \cdot 10^{-36}}{T}.$$

Will man zu endlichen Massen übergehen, so kann man annehmen, dass bei Sättigung alle positiven Valenzladungen um parallele Axen in demselben Sinne, alle negativen im entgegengesetzten Sinne rotiren. Dann muss das maximale magnetische Moment von 1 g Eisen, also der specifische Magnetismus bei Sättigung, gleich werden

$$M = \mathfrak{N} \cdot \mathfrak{M},$$

wo  $\mathfrak{N}$  die Zahl der Atome in 1 g Eisen ist.

Aus  $m \approx 25 \cdot 10^{-24}$  folgt  $\mathfrak{N} \approx 4,10^{22}$ . Mithin wird

$$M \approx \frac{8 \cdot 10^{-14}}{T}$$

Zu einer Schätzung der Grössenordnung der Umlaufszeit  $T$  können wir auf zwei Wegen gelangen. Erstens ist, wie im vorigen Abschnitt, daran zu erinnern, dass die rotirenden Valenzladungen electrodynamische Wellen aussenden müssen. Wenn dieselben nicht als Licht empfunden werden sollen, so muss ihre Periode länger als die der längsten rothen Wellen sein; wir erhalten also

$$T > 3 \cdot 10^{-15} \text{ sec.}$$

Zweitens soll als Grenzfall angenommen werden, die ponderable Masse des Eisenatoms sei mit der electrischen Ladung desselben in einem Punkte vereinigt. Nach der kinetischen Theorie der Materie ist die mittlere lebendige Kraft eines Atoms bei gegebener Temperatur für alle Substanzen dieselbe. Gehen wir aus von einem einatomigen Gase (etwa Hg), so ist die gesammte lebendige Kraft in 1 ccm bei  $0^\circ$  und Atmosphärendruck

$$A = \frac{3}{2} p = \frac{3}{2} \cdot 1,01 \cdot 10^6 \text{ C. G. S.}$$

Division durch  $10^{20}$  ergiebt also für ein Atom beliebiger Substanz und Aggregatzustandes  $L$  die gesammte lebendige Kraft  $\approx 1,52 \cdot 10^{-14}$ . Nenne die Masse eines Eisenatoms  $m$ , die constante Geschwindigkeit, mit welcher es die kreisförmige Bahn vom Durchmesser  $d$  durchläuft,  $u$ , so wird

$$L = \frac{m}{2} u^2; \quad T = \frac{d \pi}{u} = d \pi \sqrt{\frac{m}{2L}}.$$

Sei  $d \approx 10^{-8}$  cm;  $m \approx 25 \cdot 10^{-24}$ ;  $L \approx 1,52 \cdot 10^{-14}$ , so folgt

$$T \approx 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ sec}$$

Nun bewegt sich aber gewiss nicht die ganze ponderable Masse des Atoms auf der Oberfläche des ihm zukommenden Raumes, sondern befindet sich grösstentheils mehr central; damit derselbe Werth der lebendigen Kraft erreicht wird, muss also die Umdrehungsgeschwindigkeit grösser sein, und es sollte sein

$$T < 10^{-12} \text{ sec.}$$

Schätzen wir nach diesen beiden Grenzwerten etwa

$$T \approx 10^{-14} \text{ sec.}$$

Hr. H. E. J. G. du Bois hat mir mitgetheilt, dass er in einer noch nicht publicirten Berechnung auf Grund der von Maxwell (Treatise Cap. 21) umgearbeiteten Lord Kelvin'schen Wirbeltheorie versucht habe, aus der magneto-optischen Drehung in ferromagnetischen Metallen (Kundt'sches Phänomen) einen Anhaltspunkt zu gewinnen für die Periode jener Wirbel. Nach den für gesättigtes Eisen vorliegenden Daten gelange er zu dem Schlusse, dass die Wirbel eine Frequenz von 10 Billionen pro Secunde haben, also etwa der fünfzigste Theil derjenigen des Natronlichtes. Die Rechnung führe zu einer Schlussformel für die Periode, welche (in der oben benutzten Bezeichnungsweise) folgendermaassen lautet:

$$T = 2,5 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{1}{M}.$$

Einmal stimmt der Bau dieser Gleichung mit der unserigen überein; setzen wir zweitens den Werth für Eisen  $M = 220$  (vgl. unten) ein, so wird bei voller Sättigung ungefähr

$$T = 10^{-13} \text{ sec.}$$

Dieser Werth liegt innerhalb der sehr weiten Grenzen der Unsicherheit unseres oben gewählten Werthes.<sup>1)</sup>

1) Wenn wir wieder daran denken, dass die periodische Bewegung der Valenzladungen zu electrodynamischer Strahlung Anlass gibt, wie eine Hertz'sche Schwingung, so steht die Grössenordnung der Umlaufzeit ebenfalls in Einklang mit dem von Hrn. Willy Wien abgeleiteten Resultate, dass die Periode der in der Wärmestrahlung fester Körper vorkommenden Schwingungen klein sein muss gegen diejenigen, welche von Drahtnetzen vollständig zurückgeworfen werden (Wied. Ann. 49. p. 633. 1893).

Führen wir in die Gleichung

$$M \approx \frac{8 \cdot 10^{-14}}{T}$$

den Werth  $T \approx 10^{-14}$  ein, so wird

$$M \approx 8 \text{ C. G. S.-Einheiten.}$$

Der experimentell gefundene specifische Magnetismus bei Sättigung beträgt <sup>1)</sup>

bei Eisen	220 C. G. S.
bei Kobalt	150 „
bei Nickel	60 „

In Anbetracht der überaus grossen Unsicherheit der Berechnung von  $M$  muss man den berechneten und die direct bestimmten Werthe als innerhalb der Grössenordnung übereinstimmend bezeichnen. Der Versuch, den vor der Richtung der Elementarmagnete präexistirenden molecularen Magnetismus auf Rotation der Valenzladungen zurückzuführen, scheint demnach zulässig zu sein.

Weitere Controlberechnungen der Helmholtz'schen electrochemischen Theorie hat inzwischen Hr. A. P. Chattock ausgeführt.<sup>2)</sup> In seiner ersten Mittheilung berechnet er aus den Erscheinungen beim Ausströmen der Electricität aus Spitzen das Elementarquantum für die Atome des Gases. In der zweiten nimmt er an, dass die auch von älteren Theorien der Dielectrica vorausgesetzten, in dasselbe eingebetteten Electricitätstheilchen eben die Valenzladungen sind. Diese „electrolytische Theorie der Dielectrica“ wendet Hr. Chattock an auf die Messungen der Piëzo-Electricität der Hrn. J. und P. Curie und Mallock, der Pyro-Electricität von Hrn. Riecke, der Cohäsion, der Dielectricitätsconstante, der Electro-Striction, und findet stets Werthe für das Elementarquantum, die dem electrolytischen nahe stehen. Auch Hr. J. J. Thomson hat in mehreren neueren Arbeiten (vgl. Citat p. 5) aus der Quantität der Ionenladungen mit Erfolg Schlüsse gezogen zur Erklärung verschiedener Phänomene, insbesondere auch des

1) H. E. J. G. du Bois, *Phil. Mag.* (5) **29**. p. 293. 1890.

2) A. P. Chattock, *Phil. Mag.* (5) **32**. p. 285. 1891; **34**. p. 461 1892; **35**. p. 76. 1893.

von Robert v. Helmholtz gefundenen und von ihm und anderen untersuchten Dampfstrahlphänomens.

Zum Schlusse möchte ich mich nochmals im Voraus gegen die Auffassung verwahren, als ob ich mich der Täuschung hingäbe, irgend eine der entwickelten Berechnungen könne als *positiv* für die electrochemische Theorie beweisend angesehen werden. Schon auf p. 405 habe ich darauf hingewiesen, dass neben den electrischen Kräften der Valenzladungen noch andere von derselben Grössenordnung existiren können, ohne dass unsere Gleichungen bei ihrer grossen Unsicherheit einen Widerspruch erkennen lassen würden. Wohl aber darf man behaupten, dass man bei Annahme der Helmholtz'schen Theorie eine Reihe von Erscheinungen unter gemeinsamem Gesichtspunkt auffassen kann, und bei der berechnenden Verfolgung, soweit dieselbe möglich ist, nicht in Widerspruch tritt mit der Erfahrung.

---

*Nachtrag.* Sehr einfach würde sich in der Sprache der entwickelten Vorstellungen die Hypothese der astatischen Doppelmolecularmagnete von Stefan (Sitzungsber. d. Wien. Akad. 69. Nr. 2, p. 34/35, 1874) und Werner von Siemens (Sitzungsber. d. Berliner Akad. 23. Juni 1881 und 31. Juli 1884) gestalten. Nimmt man an, dass im nicht-magnetisirten Eisen je eine positive und negative Ladung zu einem Paar verbunden gemeinsam rotiren, so ist dies ein astatischer Doppelmolecularmagnet.

---

10. *Ueber die Bewegungsformen, welche den electromagnetischen Erscheinungen zu Grunde gelegt werden können; von Hermann Ebert.*

---

Der Versuch die magnetischen und electrischen Erscheinungen ohne die Annahme von electrischen Fluidis, die eine Fernwirkung ausüben, auf Bewegungserscheinungen zurückzuführen, hat immer — in den verschiedenen Fällen mehr oder weniger direct — erkennen lassen, dass es die „cyklischen Bewegungen“, d. h. ganz allgemein gesprochen die Bewegungssysteme, in denen in sich zurücklaufende Bewegungen vorkommen, sind, welche bei jenen Erscheinungen eine hervorragende Rolle spielen.

In einer früheren Arbeit habe ich zu zeigen versucht, dass man von der Annahme aus, dass den *magnetischen Erscheinungen* solche Bewegungsformen zu Grunde liegen, alle Grundgleichungen der Electrodynamik sowohl für ruhende, wie für bewegte Medien in einfacher Weise ableiten kann.<sup>1)</sup> Im Folgenden möchte ich die daselbst gemachte Annahme, dass auch das Phänomen des galvanischen Stromes auf Bewegungen vom Typus der (mono-)cyklischen Bewegungen beruht, noch in einer anderen Weise stützen und einige sich daraus ergebende Folgerungen etwas weiter ausführen, als es a. a. O. geschehen konnte.

1. *Das electrodynamische Inductionsgesetz ist charakteristisch für cyklische Bewegungssysteme.* Es lässt sich zeigen, dass ein dem Inductionsgesetz entsprechendes Gesetz für alle Bewegungssysteme mit einer (Monocykeln) oder mehreren (Polycykeln) in sich zurücklaufenden Bewegungen gilt. (Beispiele polycyklischer Bewegungen bieten mehrere, irgend wie untereinander gekoppelter Kreiselbewegungen; verschiedene, verschieden warme, einander berührende Körper, das Feld mehrerer Stromkreise). Das genannte Gesetz lässt sich in seiner allgemeinsten Form

---

1) H. Ebert, Wied. Ann. 51. p. 268. 1894.

so aussprechen: Wenn Steigerung der Aenderungsgeschwindigkeit  $q_r$  eines allgemeinen Parameters  $p_r$  ( $q_r = dp_r/dt$ ) des Bewegungsproblems eine Kraft  $P_i$ , welche den Parameter  $p_i$  zu vergrössern strebt, wachsen macht, so vermindert eine entsprechende Steigerung von  $q_i$  die an  $p_r$  angreifende Kraft  $P_r$ ; d. h.

$$\frac{\partial P_i}{\partial q_r} = - \frac{\partial P_r}{\partial q_i}.$$

Die Beziehungen der electrodynamischen Wirkungen zu den Inductionerscheinungen sind von dieser Form. Denn verstehen wir unter  $q_r$  die Aenderungsgeschwindigkeit eines Parameters  $p_r$ , welcher die Lage oder Gestalt irgend eines Stromkreises in einem magnetischen Felde bestimmt, unter  $P_r$  also eine „ponderomotorische“ Kraft, unter  $q_i$  eine der Strombewegung entsprechende Grösse, unter  $P_i$  also eine „electromotorische“ Kraft, so sagt der Satz aus: Wenn eine gewisse Aenderung der Strombewegung ( $q_i$ ) eine bestimmte Lagen- oder Gestaltsänderung des stromführenden Körpers anstrebt ( $P_r$ ), so wird in dem Leiter die der genannten Strombewegung ( $q_i$ ) entgegengesetzt wirkende electromotorische Kraft  $-P_i$  inducirt, wenn die angestrebte Aenderung (durch eine äussere Kraft) wirklich ausgeführt wird. (Regel von Lenz.)

Diese Gegensätzlichkeit in den Wirkungen findet bei dem Strome im electromagnetischen Felde ihren anschaulichsten Ausdruck in dem Gegensatze der sogenannten linken und rechten Handregel. Hält man den Zeigefinger in die Richtung der Magnetkraftlinien (welche immer vom Südpole ausgehen und in den Nordpol des Feldmagneten einlaufen), den Mittelfinger in die Richtung des electrischen Stromes, den Daumen in die Bewegungsrichtung des Leiters im Felde, so gibt die Beziehung der drei Finger an der *linken* Hand die Richtung des Bewegungsantriebes, den ein stromführender Leiter im Felde erfährt, die *rechte* Hand dagegen gibt die Richtung der inducirten Strömung bei einer mit dem Leiter vorgenommenen Bewegung.

H. v. Helmholtz hat die allgemeine Bedingung dafür angegeben, dass dieses Gesetz für ein Bewegungssystem gilt und führt als weitere Beispiele einer ähnlichen Gegensätzlichkeit in den Kräften aus der Mechanik das Beispiel des Kreisels in Cardani'scher Aufhängung an, aus der Thermodynamik

die Beziehungen zwischen Druck und Temperatur (wenn Steigerung der Temperatur den Druck eines Körpersystems steigert, steigert Compression desselben die Temperatur) ferner den Peltiereffect und die thermischen Beziehungen in den Ketten.<sup>1)</sup> Wir wollen zeigen, dass dieser Satz für alle Systeme mit in sich zurücklaufenden Bewegungen gilt, dass also die von v. Helmholtz a. a. O. aufgestellte Gültigkeitsbedingung für sie immer erfüllt ist; man findet, dass es in der Natur der „cyklischen Systeme“ begründet liegt, dass jener Satz besteht.

Dass die electromagnetischen, electrodynamischen und Inductions-Erscheinungen ein Satz beherrscht, der für cyklische Bewegungssysteme geradezu charakteristisch ist, scheint mir ein Hauptargument für die Ansicht zu sein, dass jenen Erscheinungen solche in sich zurücklaufende Bewegungen auch wirklich zu Grunde liegen. Bekanntlich hat Maxwell versucht, die für solche Systeme geltenden Eigenschaften der bestimmenden Parameter für die Strombewegung experimentell nachzuweisen. (Treatise II. § 574 und 575.) Mit Recht hat man aber betont, dass die experimentellen Anordnungen nicht den Grad von Genauigkeit besitzen, um über jene Fragen auf diesem Wege mit Sicherheit zu entscheiden.<sup>2)</sup>

Dagegen gibt das viel sicherer festzustellende und längst erwiesene genaue Zutreffen der Inductionsgesetze mit Rücksicht auf den genannten Satz in viel bestimmterer Weise Aufschluss über die zu Grunde liegenden Bewegungen, ganz ähnlich wie die Entfernungspotenz des Coulomb'schen Gesetzes viel einwurfsfreier mittelst des Satzes erschlossen wurde, dass sich ruhende „freie Electricität“ nur an der Oberfläche der Leiter befindet, ein Satz, der für die zweite negative Potenz charakteristisch ist. Mit Rücksicht auf diese mehr indirecte Bedeutung scheint mir der folgende Nachweis von Wichtigkeit zu sein.

*Beweis des obigen Satzes für polycyklische Bewegungssysteme:* Ist der Zustand eines beliebigen Systems zur Zeit  $t$  durch die Parameter  $p$  und die Geschwindigkeiten  $q = dp/dt$  bestimmt, sind  $P$  die Kräfte (positiv, wenn sie ihre Coordinate zu ver-

1) H. v. Helmholtz, Crelle's Journal. 100. p. 163. 1886.

2) G. Wiedemann, Electricitätslehre 3. Aufl. 4, B. p. 1164. § 1586. 1885.



grössern streben), und ist  $H^*$  das kinetische Potential (gleich potentielle  $\Phi$  minus kinetische Energie  $L$ ), so ist

$$(1) \quad \frac{\partial P_i}{\partial q_r} = \frac{\partial (-P_r)}{\partial q_i},$$

wenn

$$(2) \quad \frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial q_r} \right]$$

verschwindet, wie man sieht, wenn man die Gleichung (1) aus den Lagrange'schen Bewegungsgleichungen in zweiter Form bildet.<sup>1)</sup> Wir wollen den Ausdruck (2), dessen Werth über das Bestehen oder Nichtbestehen der Gleichung (1) entscheidet, die „Charakteristik“ nennen und die  $\partial^2 H / \partial q_i \partial q_r$  kurz durch  $A_{ir}$  bezeichnen. Da die Momente  $s_i = \partial L / \partial q_i = -\partial H / \partial q_i$  sind, so ist  $A_{ir} = -\partial s_i / \partial q_r$ ; die  $A_{ir}$  sind also die negativ genommenen Coefficienten in dem Ausdrucke der kinetischen Energie  $L$ , welche im allgemeinen eine homogene Function II. Grades in den  $q$  ist.<sup>2)</sup>

1) Vgl. H. v. Helmholtz, Crelle's Journal. 100. p. 163. 1866. — Bei der Ableitung ist wohl p. 162 Z. 3 v. u. statt (7) die auf der vorhergehenden Seite stehende Formel Z. 3 v. u. heranzuziehen, die demnach mit der Nummer (9) zu versehen wäre (vgl. auch p. 165, wo bei Ableitung der Gleichungen (9h) auf dieselbe Gleichung Bezug genommen wird). In dieser Formel dürften ferner wohl die beiden nach  $a$  zu erstreckenden Summen zu streichen sein.

2) Anmerkung. Nach einem bekannten Satze der Invariantentheorie giebt es bei allen Bewegungsproblemen drei, und zwar nur drei Invarianten. Die eine ist die *Energie*, die zweite das *Ergal* der Kräfte; die dritte, die leider noch eines besonderen Namens trotz ihrer grossen Bedeutung bei allen Bewegungsproblemen entbehrt, ist die Functional-determinante der Bewegungsmomente nach den Geschwindigkeiten

$$A = \begin{pmatrix} s_1 & s_2 & \dots \\ q_1 & q_2 & \dots \end{pmatrix}.$$

[Vielleicht wäre die Bezeichnung: „das *Momenta*“ nicht unzweckmässig]. Dass man wirklich eine Invariante hat, ist für den einfachen Fall der Coordinatentransformation leicht zu zeigen. Denn transformirt man mittelst der Gleichungen  $p_i = f_i(a_1, a_2, a_3, \dots)$  die allgemeinen Coordinaten  $p$  in die Coordinaten  $a$ , so dass

$$q_i = \partial f_r / \partial a_1 \cdot b_1 + \partial f_i / \partial a_2 \cdot b_2 + \dots, \text{ wo } b_k = da_k / dt$$

die neuen Geschwindigkeiten sind, so ist

$$\begin{pmatrix} q_1 & q_2 & \dots \\ b_1 & b_2 & \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 & p_2 & \dots \\ a_1 & a_2 & \dots \end{pmatrix} = D,$$

Im allgemeinen ist daher:

$$(3) \quad \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial q_r} = A_{ir}(p_1, p_2, \dots, p_h, \dots, p_i, \dots, p_r, \dots),$$

d. h. nur Function der Parameter selbst.

In besonderen Fällen kann jedoch  $L$  auch erste oder höhere Potenzen als die zweiten in den  $q$  enthalten, u. a. dann, wenn das Vorhandensein sogenannter „verborgener Bewegungen“ eine Elimination gewisser Parameter gestattet.<sup>1)</sup> H. v. Helmholtz hat gezeigt, dass dann noch immer eine Function  $H'$  existirt, aus der die Kräfte ganz in derselben, durch das Princip der kleinsten Wirkung näher bestimmten Weise hergeleitet werden können, wie hier aus dem  $H$ , aber in diesem Falle können die  $A$  noch die  $q$  enthalten. Wir haben also zwei Fälle zu unterscheiden: Fälle, wo keine Parameter eliminirt sind („vollständige Systeme“); und Fälle, wo gewisse Parameter eliminirt sind („unvollständige Systeme“).

Welche Werthe haben die  $A_{ir}$  in beiden Fällen für polycyklische Bewegungssysteme?

Ein polycyklisches Bewegungssystem ist nach v. Helmholtz dadurch ausgezeichnet, dass sich die die Bewegung bestimmenden Parameter in zwei Klassen trennen lassen: In schnell und in langsam veränderliche. Die schnell veränderlichen stellen die in sich zurücklaufenden Bewegungen dar; dann entscheidet das Verhältniss der Aenderungsgeschwindigkeit dieser Parameter zu der der anderen, ob diese als langsam oder ebenfalls als schnell veränderlich anzusehen sind. So sind neben der in sich zurücklaufenden Bewegung der Axendrehung der Erde als cyklischen Variablen die die Nutations- und Präcessionsschwankungen der Erdaxe bestimmenden Para-

wo  $D$  der Transformationsmodul ist. Es ist aber nach dem Multiplicationstheorem der Functionaldeterminanten

$$\begin{pmatrix} s_1 & s_2 & \dots \\ b_1 & b_2 & \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_1 & s_2 & \dots \\ q_1 & q_2 & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 & q_2 & \dots \\ b_1 & b_2 & \dots \end{pmatrix} = A \cdot D,$$

also  $A$  eine Invariante.

Die mit  $(-1)^x$  [ $x$  = Anzahl der Parameter] multiplicirte Determinante unserer  $A_{ir}$  ändert sich daher bei linearen Transformationen der Geschwindigkeiten nur um Factoren, welche den Transformationsmodul gleich sind.

1) H. v. Helmholtz, l. c. p. 147.

meter als langsam veränderlich anzusehen; neben den sich immer wieder in gleicher Weise reproducirenden Bewegungen der Moleküle eines Gases ist hingegen die Erdrotation ebenso wie die Bewegung eines comprimirenden Stempels als langsam zu betrachten. Beim galvanischen Strom bestimmen die „langsam veränderlichen Parameter“ z. B. die Gestalt und Lage der Leitungsbahnen, die cyklischen Variablen charakterisiren die rasch, etwa wirbelartig in sich zurücklaufenden Bewegungen, welche wir in dem Kraftlinienfelde des Stromes vermuthen.

Aus dieser Definition ergeben sich unmittelbar weitere Eigenschaften dieser Variablen und ihrer Ableitungen.

*a) Die langsam veränderlichen Parameter:*

$$p_a^{(1)}, p_a^{(2)}, \dots, p_a^{(m)}, \dots, p_a^{(n)}, \dots$$

Da sie Bestimmungsstücke des Systems charakterisiren, welche sich langsam ändern, so sind ihre Ableitungen nach der Zeit, die  $q_a$ , klein und die  $q'_a = dq_a/dt$  erst recht klein.

*β) Die rasch veränderlichen, cyklischen Parameter:*

$$p_b^{(1)}, p_b^{(2)}, \dots, p_b^{(m)}, \dots, p_b^{(n)}, \dots$$

Da sie die in sich zurücklaufenden Bewegungen darstellen, so ist ihre Haupteigenschaft die, dass sie nur in ihren zeitlichen Ableitungen  $q_b$  eintreten, nicht aber selbst eine Rolle in den die Bewegung charakterisirenden Grössen (z. B. den Ausdrücken für die Energieen) spielen. Folgt z. B. wie bei einem sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit um seine Axe drehenden homogenen Rotationskörper, oder bei einer in einem in sich zurücklaufenden Canale gleichförmig bewegten Flüssigkeit auf jedes Theilchen, welches seinen Platz verlässt, unmittelbar ein anderes, ihm gleiches und gleichbewegtes, so muss für die Gesammtheit der Bewegungen der individuelle Werth des die Lage eines speciellen Theilchens bestimmenden Parameters  $p_b$  bedeutungslos sein. Bei (echten) Cykelbewegungen treten also die  $p_b$  gar nicht auf, sondern nur ihre Ableitungen  $q_b$  nach der Zeit. Entfernt sich im Laufe der Zeit der Zustand des Systems nur sehr wenig von einem gewissen mittleren Bewegungszustande, so sind ausserdem alle  $q'_b = dq_b/dt$  klein (daher „Statik“ mono- bez. polycyklischer Systeme).

Bei polycyklischen Systemen sind die Erscheinungen also wesentlich durch die  $p_a$  und die  $q_b$  bestimmt, die  $p_b$  treten nicht auf.<sup>1)</sup>

Berücksichtigt man dies, sowie die Grössenordnung der einzelnen Variablen für den Fall des Polycykels, so ergibt sich Folgendes:

A. *Vollständige Systeme*;  $H$  enthält die  $q$  nur im II. Grade, die  $A_{ir}$  sind nur Functionen der  $p_a$ .

Bilden wir also die „Charakteristik“ (2) p. 420, so erhalten wir hier:

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \cdot \partial q_r} \right] = \sum_{(m)} \frac{\partial A_{ir}}{\partial p_a^{(m)}} \cdot q_a^{(m)};$$

alle  $q_a$  sind aber klein. Da die  $\partial A / \partial p$  endliche Grössen sind, so können wir die rechte Seite gleich Null setzen, wenn wir die unendlich kleinen Grössen erster Ordnung vernachlässigen, die Gültigkeit des Satzes (1) ist also für diesen Fall bewiesen. —

B. *Unvollständige Systeme*;  $H$  enthält die  $q$  noch in höheren als den zweiten Potenzen, die  $A_{ir}$  enthalten ausser den  $p_a$  noch einige von den  $q$  ( $q_a$  oder  $q_b$ , oder beide Klassen). Hier ist die Charakteristik

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \cdot \partial q_r} \right] &= \sum_{(m)} \frac{\partial A_{ir}}{\partial p_a^{(m)}} \cdot q_a^{(m)} + \sum_{(m)} \frac{\partial A_{ir}}{\partial q_a^{(m)}} \cdot q_a^{(m)} \\ &+ \sum_{(n)} \frac{\partial A_{ir}}{\partial q_b^{(n)}} \cdot q_b^{(n)}. \end{aligned}$$

Nach p. 422 ist hier jedes Glied in eine Grösse multiplicirt, welche bei polycyklischen Systemen als unendlich klein von der ersten Ordnung zu betrachten ist; die Charakteristik ist also nicht merklich von Null verschieden und der Satz (1) auch für diesen Fall bewiesen. —

Wir können also für alle polycyklischen Systeme ganz allgemein schreiben:

$$(6) \quad \frac{\partial P_a^{(m)}}{\partial q_a^{(n)}} = \frac{\partial (-P_a^{(n)})}{\partial q_a^{(m)}}, \quad \frac{\partial P_b^{(m)}}{\partial q_b^{(n)}} = \frac{\partial (-P_b^{(n)})}{\partial q_b^{(m)}}, \quad \frac{\partial P_a}{\partial q_b} = \frac{\partial (-P_b)}{\partial q_a}$$

1) Vgl. hierüber auch: L. Boltzmann, Vorlesungen über Maxwell's Theorie. 1. p. 16. Leipzig. 1891.

d. h. die Relation (1) gilt sowohl für die an langsam veränderlichen Parametern, wie für die an cyklisch sich ändernden Parametern angreifenden Kräfte, wie endlich für die Beziehungen der Kräfte beider Arten untereinander.

Ist nur eine cyklische Bewegung vorhanden (Kreisel, einfacher Strom, Wärmebewegungen in einem gleichtemperirten Körper), so gelten die ersten und die dritten Relationen; das Inductionsgesetz ist ein specieller Fall der dritten der Gleichungen (6).

2. *Beziehungen der magnetischen und electricen Kräfte zu den elementaren Bewegungen und Deformationen eines continuirlichen Mediums.* In der früheren Arbeit wurde gezeigt, dass, wenn wir für die magnetischen Erscheinungen die cyklische Natur der zu Grunde liegenden Vorgänge annehmen, die Ausdrücke für die electricen Kräfte durch die Erfahrungsthatfachen, die in den Hertz'schen Gleichungssystemen ihren concisesten Ausdruck finden, eindeutig bestimmt sind (p. 275). Wir bedurften also nur *einer* Hypothese. Die electricen Kräfte stellten sich dann dar als bedingt durch räumliche Verschiedenheiten der an den einzelnen Raumpunkten eingetretenen Verdrehungen. In dieser Form könnten die Ausdrücke für diese Kräfte zunächst einen etwas fremdartigen Eindruck machen. Man hat es vielfach vortheilhaft gefunden, sich die Vorgänge in dem electromagnetischen Felde unter dem Bilde eines in gewisser Weise deformirten *continuirlichen Mediums* zu denken, dem man bald diese bald jene *elastischen* Eigenschaften zuschrieb. Es lässt sich zeigen, dass auch mit diesen Anschauungen der von mir gemachte Deutungsversuch der electricen Kräfte leicht in Einklang zu bringen ist, da er nur die naturgemässe Weiterführung der in der Theorie der continuirlichen Medien eingeführten Begriffsbildungen erfordert. Denn in derselben Weise wie wir von den einfachen Deformationen zu den Verdrehungen gelangen, gelangen wir von diesen zu dem, was wir electricen Kräften gleich gesetzt haben; dieselben sind in der Sprache der genannten Theorie also nur Deformationen einer höheren Ordnung und ihrer anschaulichen, elastischen Deutung steht keine Schwierigkeit entgegen.

Sind nämlich

{1a)

$m, n, o$

die Componenten einer linearen, unendlich kleinen Verrückung, also

$$(1b) \quad u = \frac{dm}{dt}, \quad v = \frac{dn}{dt}, \quad w = \frac{do}{dt}$$

die Componenten der Verrückungsgeschwindigkeit, so erhalten wir aus diesen in bekannter Weise durch eine Operation, die wir (l. c. p. 276) im Anschluss an Ol. Heaviside die „curl“-Bildung genannt hatten, die Componenten der Verdrehungen

$$(2a) \quad \xi = \frac{\partial o}{\partial y} - \frac{\partial n}{\partial x}, \quad \eta = \frac{\partial m}{\partial z} - \frac{\partial o}{\partial x}, \quad \zeta = \frac{\partial n}{\partial x} - \frac{\partial m}{\partial y},$$

und die der Drehungsgeschwindigkeiten:

$$(2b) \quad \xi' = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}, \quad \eta' = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}, \quad \zeta' = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}.$$

Wendet man auf diese letzteren die curl-Operation nochmals an, so erhält man:

$$(3a) \quad \xi = \frac{\partial \zeta}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial x} = r^2 m + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial m}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial y} + \frac{\partial o}{\partial z} \right) \text{ etc.}$$

$$(3b) \quad \xi' = r^2 u + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \text{ etc.}$$

wo  $r^2$  der Operator  $-(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)$  ist. Die  $\xi, \eta, \zeta$  sind also Deformationen einer höheren Ordnung als die einfachen Verdrehungen an einer Stelle.

In der angeführten Arbeit wurde gezeigt, dass man allen Beobachtungsthaten Rechnung trägt, wenn man setzt: die magnetischen Kräfte proportional den  $\xi', \eta', \zeta'$ , also dem curl der einfachen Verrückungsgeschwindigkeiten (1b), die electrischen Kräfte proportional den  $\xi, \eta, \zeta$ , also dem curl curl der Verrückungen (1a) selbst.<sup>1)</sup> Dies dürfte der einfachste Ausdruck für die den magnetischen und electrischen Erscheinungen zu Grunde liegenden Vorgänge in der Sprache der Theorie der continuirlichen Medien sein.

Legen wir, wie es hier geschehen ist, rechtwinkelige Coordinaten zu Grunde, so hat die Functionaldeterminante

$$D = \begin{vmatrix} x & y & z \\ a & b & c \end{vmatrix}$$

1) Daselbst hat in der Formel (4) p. 276 vor der eckigen Klammer nur der Factor  $l$ , nicht  $l^2$  zu stehen; ebenso ist in den entsprechenden Ausdrücken p. 279  $l^2$  durch  $l$  zu ersetzen; p. 278, 3. Formel von oben fehlt der Factor  $\epsilon$ .

(l. c. p. 286) den Werth 1. Für diesen speciellen Werth gehen die allgemeinen Gleichungen (19) und (20) p. 290 des electromagnetischen Feldes in die Hertz'schen, für rechtwinkelige Coordinaten geltenden Gleichungen über. Diese sind also charakterisirt durch den Werth  $D = 1$ . In der Theorie der continuirlichen Medien bedeutet aber die Gleichung  $D = \text{constans}$ : Incompressibilität<sup>1)</sup>; denkt man sich die electrischen Erscheinungen durch Vorgänge in einem continuirlichen Medien hervorgerufen, so muss dasselbe demnach als „incompressibel“ betrachtet werden oder, wenn wir uns der Bezeichnungsweise von Maxwell bedienen, es muss für dieses die „Divergenz“  $\partial m / \partial x + \partial n / \partial y + \partial o / \partial z$  verschwinden, es ist also

$$(4) \quad \epsilon X = l\chi = l.p^2 m, \quad \epsilon Y = l\eta = l.p^2 n, \quad \epsilon Z = l\zeta = l.p^2 o.$$

Man sieht, dass auch in diesem Falle Relationen bestehen, welche in den Fernwirkungstheorien dem Poisson'schen Theorem entsprechen: Die Verrückungen sind die Vector-potentiale der electrischen Kräfte (bis auf constante Factoren). Der principielle Unterschied liegt aber darin, dass statt der Massen hypothetischer Fluida Elemente eintreten, welche *Bewegungserscheinungen* charakterisiren.

3. *Beziehungen der cyklischen Theorie der electromagnetischen Erscheinungen zur Wirbeltheorie.* Weder in der vorigen Arbeit noch im Bisherigen haben wir nöthig gehabt, eine bestimmtere Vorstellung über die Natur der in sich zurücklaufenden Bewegungen einzuführen, welche wir den electromagnetischen Erscheinungen zu Grunde legen. In der That können alle Gleichungen lediglich aus den allgemeinsten cyklischen Bewegungsgleichungen selbst ohne speciellere Annahmen erhalten werden. Doch haben wir schon gelegentlich, namentlich bei der Erwähnung der Poynting'schen Theorie der Wanderung der

1) H. Hankel, Zur allgemeinen Theorie der Bewegungen der Flüssigkeiten. Göttingen, 1861; Kirchhoff, Vorlesungen I. p. 163. 1883.

2) Schreibt man die Ausdrücke für die electrischen Polarisationen  $\epsilon X$  etc. in dieser Form, so tritt die Aehnlichkeit derselben mit den von R. T. Glazebrook in einer Arbeit über die Moleculartheorie der electromagnetischen Wirkung (Phil. Mag. (5). 11. p. 397. 1881) gegebenen Ausdrücken  $f = 1/8 \pi p^2 m$  etc. hervor (vgl. auch J. H. Poynting, Phil. Trans. 175. P. II. p. 361. 1884); die genannte Arbeit war mir bei Abfassung der meinigen noch unbekannt geblieben.



electromagnetischen Energie, auf den nahen Zusammenhang mit der Wirbeltheorie hingewiesen. Eine von Wirbelfäden erfüllte Flüssigkeit ist ein Beispiel eines polycyclischen, wenn sich alle Wirbelgeschwindigkeiten rational durch eine Variable  $q$  ausdrücken lassen, eines monocyclischen Bewegungssystemes. Die Betrachtungen gewinnen eine grosse Anschaulichkeit, wenn wir die Flüssigkeitswirbel zur Erläuterung heranziehen.

Zunächst zeigt das Beispiel der Hydrodynamik, dass cyclisch in sich zurücklaufende Bewegungen nebeneinander in einem Medium existiren können, ohne sich gegenseitig zu stören, und ohne dass wir nöthig hätten vermittelnde Zwischenmechanismen zwischen sie einzuschalten, wie es Maxwell in seiner ersten Arbeit noch thun zu müssen glaubte. Hier unterscheiden wir Wirbelflächen, welche gebildet werden von continuirlich nebeneinander liegenden Wirbellinien, und Wirbelfäden, deren Raum vollkommen von Wirbellinien erfüllt ist, wie der Raum eines magnetischen Feldes von magnetischen Kraftlinien. Einem Wirbelcylinder, d. h. einem von Wirbellinien umhüllten von Wirbeln erfüllten cylinderischen Raume entspricht hier die Krafröhre. Dem Momente des Wirbelcylinders (mittlere Wirbelgeschwindigkeit  $q$  mal Querschnitt  $Q$ ) entspricht dem Kraftflusse  $\mathfrak{M} Q$ , da wir die Kraft  $\mathfrak{M}$  der Geschwindigkeit  $q$  proportional zu setzen haben (vgl. l. c. p. 273). Findet keine Umwandlung der Feldenergie in Wärme statt, so ist dort das Moment längs des ganzen Wirbelcylinders constant, hier der Kraftfluss an jeder Stelle derselben Krafröhre der gleiche (Theorem von der Erhaltung des Kraftflusses).

Es könnte auffallend erscheinen, dass wir die magnetische Kraft proportional der Drehungsgeschwindigkeit selbst und nicht dem Quadrate derselben wie bei der Centrifugalkraft eines frei rotirenden Körpers proportional setzen. Dass wir dies aber im continuirlichen Medium thun müssen, hat schon Maxwell gezeigt.<sup>1)</sup> Die in den Kraftlinien auftretenden Druck- und Zugspannungen sind dann proportional den Quadraten der Wirbelgeschwindigkeiten.

Denkt man sich die der Strombewegung zu Grunde liegenden, in sich zurücklaufenden cyclischen Bewegungen als Wirbelbewegungen längs der den Stromleiter umschliessenden Magnet-

1) J. C. Maxwell, Phil. Mag. (4) 21. p. 168. 1861.

kraftlinien, so kann man ferner die Poynting'sche Formel für die Zuwanderung der Energie im Felde nach dem Leiter hin, wo sie in Wärme transformirt wird, auch aus der Wirbeltheorie direct ableiten. In der ersten Maxwell'schen Theorie vom Jahre 1861, bei der die Seitendrucke der magnetischen Krafröhren in unmittelbare Beziehung zu ihrem Energieinhalte gebracht sind, ergiebt sich das Nachdrängen der Krafröhren und ihr Zusammenziehen um den Leiter herum unmittelbar (vgl. l. c. p. 270 und 297): wird den an das Leitermaterial gelangten Krafröhren Energie entzogen, so lässt dadurch gewissermaassen ihre Fähigkeit nach dem Druck der umgebenden Röhren zu widerstehen. Maxwell zeigte weiter, dass auf derartige Verminderungen der Wirbelintensität auf der einen Seite und Vermehrung derselben auf der anderen die Bewegungsantriebe zurückgeführt werden können, welche ein Stromleiter erfährt, der mit seinem (concentrischen) Kraftliniensysteme in ein ruhendes magnetisches Kraftlinienfeld gebracht wird. Nach dem in 1. bewiesenen Satze ist hieraus unmittelbar zu schliessen, dass ein (entgegengesetzt verlaufendes) concentrisches (Wirbel-, d. h.) Kraftliniensystem um den Leiter herum erzeugt (inducirt) wird, wenn er in dem Sinne der vorher angestrebten Bewegung durch eine äussere Kraft durch das Magnetkraftlinienfeld geführt wird.

Aber auch nach den neueren Theorien der Wirbelbewegung wird eine Wanderung der Energie im Sinne der Poynting'schen Theorie erhalten. Ich berief mich p. 297 auf die v. Helmholtz'schen Formeln, aber nicht ganz mit Recht; denn diese sind wesentlich unter der Voraussetzung abgeleitet, dass nirgends in dem ganzen Wirbelfelde Energieverluste stattfinden.

Dagegen hat R. Reiff die Wirbelbewegung reibender Flüssigkeiten untersucht und gezeigt, dass man dabei für die Wanderung der Energie zu einer Formel gelangt, welche der Poynting'schen Grundformel vollkommen analog ist.<sup>1)</sup>

4. *Die stationäre electriche Strömung und ihre Beziehung zur Temperatur.* Legt man die hier vertretenen Anschauungen

1) R. Reiff, Mittheilungen des math.-naturwissenschaftl. Vereins in Württemberg. Sep.-Abz. p. 13. 1893.

zu Grunde, so erscheint der Process der „electrischen Strömung“ in einem wesentlich anderen Lichte, als bei den früheren Theorien; namentlich die Begriffe der „Leitfähigkeit“ und des „Widerstandes“ erhalten eine andere, unter Umständen sogar die entgegengesetzte Bedeutung. Schon früher wurde von Poynting gezeigt, dass diese durchaus andere Auffassung eine nothwendige Folge der Maxwell'schen Theorie ist.

In den älteren Theorien war der electrische Strom eine Erscheinung, welcher sich wesentlich im Innern des Leiters abspielte; man dachte sich ein Fluidum in ihm wirklich fliessend und die Bezeichnungen Widerstand und Leitfähigkeit hatten eine analoge Bedeutung wie in der Hydromechanik.

Die neueren Anschauungen verlegen den Process mehr und mehr in den Aussenraum des Leiters; das Wandernde und Fliessende ist die Energie, welche, von electromotorisch wirksamen Flächen ausgehend, zwischen den Niveauflächen an den Leiter herantritt. Diese Niveauflächen stehen senkrecht zu dem Leiter, wenn der stationäre Zustand eingetreten ist, die electrischen Kraftlinien verlaufen längs des Leiters und sie wandern ihrer ganzen Länge nach quer in den Leiter ein; dabei wird die in ihnen enthaltene Energie in Wärme transformirt; die Zahl der in der Secunde einwandernden Kraftlinien bestimmt die Stromstärke. Was einem Körper im wesentlichen die Eigenschaft eines Leiters gibt, ist also die Fähigkeit, Energie des electromagnetischen Feldes herabzutransformiren, wodurch das Nachdrängen neuer Energiequanta bedingt ist, sodass ein fortwährendes Heran-„Leiten von Energie“ veranlasst wird. Nach dieser Auffassung ist bei einem Kabel die „isolirende“ Guttaperchahülle das „Leitende“; die Kupferseele besorgt durch fortwährendes Heruntertransformiren nur die Führung der Energie, sie hält dieselbe zusammen, ja leitet durch die genannte Transformation überhaupt erst die Energiewanderung, d. h. die Strombildung (im alten Sinne) ein.<sup>1)</sup>

Je besser aber ein Draht leitet (im alten Sinne), um so weniger Energie fliesst gegen seine Längeneinheit in der Secunde heran. Denken wir uns z. B. einen Eisendraht und

1) J. H. Poynting, Phil. Trans. 175. P. II. p. 354. 1884.

einen achtmal besser leitenden Kupferdraht von völlig gleichen Dimensionen von je einem Ströme von derselben Intensität durchflossen. Dass der Kupferdraht achtmal besser leitet, kann man auch so ausdrücken: Auf derselben Länge, z. B. der Längeneinheit, ist bei ihm der Potentialabfall achtmal kleiner als bei dem Eisendraht. Durch das Product dieses Abfalles in die Stromstärke ist aber die pro Längeneinheit in der Secunde in Wärme umgewandelte Energie bestimmt. Wird bei dem Kupferdrahte achtmal weniger verwandelt, so braucht auch nur der achte Theil in jeder Zeiteinheit zum Ersatze herangeleitet zu werden; beziehen wir also den Begriff der Leitfähigkeit auf die Energie, das Einzige, was nach unserer Auffassung wirklich strömt, so müssen wir sagen, das Kupfer leitet achtmal schlechter als das Eisen.<sup>1)</sup> Das Einwandern von Energie in den Draht lässt also in dem Maasse nach, je grösser die „Leitfähigkeit“ wird. Da man bei der electrischen Energieübertragung dieses Einwandern nicht beabsichtigt, dasselbe aber auch nicht umgehen kann, wenn überhaupt eine Fortführung der Feldenergie möglich werden soll, so wählt man am besten „gute Leiter“ im alten Sinne, und wird sogar diese Bezeichnung beibehalten mit Rücksicht auf den praktischen Zweck, wiewohl man sie eigentlich „schlechte Leiter“ nennen müsste.

In meiner früheren Arbeit suchte ich (p. 296 fl.) die Fähigkeit der Metalle die Energie heranzuleiten, in Zusammenhang zu bringen mit den Bewegungen ihrer Molecüle gegeneinander; dann war es wahrscheinlich, dass diese Fähigkeit in dem Masse erlischt, als wir (durch Abkühlung) die molecularen Bewegungen einschränken und dadurch verhindern, dass die von den an der Oberfläche liegenden Theilen aufgenommene Energie an die tiefer liegenden weitergegeben und in Wärme verwandelt wird. Dass dies der Fall ist, scheinen mir die Versuche von Caillietet und Bouty, Wroblewski und Dewar zu beweisen, auf die ich mich l. c. p. 298 bezog. Dieselben zeigen, dass bei starken Temperaturerniedrigungen der Temperatur-

1) Bezüglich ähnlicher scheinbarer Paradoxa, die aber nur dadurch zu Stande kommen, „dass man die Angabe dessen, was geleitet wird, unterschlägt“; vgl. H. Hertz, Wied. Ann. **37**. p. 408. 1889; Untersuchungen p. 188. 1892.

coefficient  $\alpha$  in der Formel für den Widerstand  $r_t = r_0(1 + \alpha t)$  erheblich steigt, so dass der Widerstand schneller als die Temperatur sinkt und sich der Null nähert; mit abnehmender Temperatur nimmt also die Leitfähigkeit (im Sinne der älteren Theorien) fortwährend zu, ohne dass damit gesagt ist, dass man durch starke Abkühlung wirklich einen Leiter vom Leitvermögen  $\infty$  werde herstellen können.<sup>1)</sup> Mit abnehmender Temperatur lässt also nach dem vorigen das Zuströmen von Energie nach, die „Leitfähigkeit“ (im neueren Sinne) wird geringer<sup>2)</sup>, dieselbe scheint also in der That in engstem Zusammenhang mit den molecularen Bewegungen der Leiter zu stehen.

Dass die Wärmebewegungen der Leiter in engster Beziehung zu ihrer electrischen Leitfähigkeit stehen, scheint mir ferner die Thatsache anzudeuten, dass nach Abzug der secundären, störenden Einflüsse der Widerstand  $r_t$  der Metalle nahe der absoluten Temperatur proportional ist (Clausius).<sup>3)</sup> Diese ist aber nicht nur für Gase, sondern für alle Körper proportional der kinetischen Energie der Molecularbewegungen<sup>4)</sup>, also ist  $r_t$  auch dieser proportional.

Ferner mag auf den Parallelismus zwischen electrischen und thermischen Leitvermögen hingewiesen werden. Die Lehre von den electrischen Valenzladungen der Atome und Molecüle dürfte am meisten geeignet sein Rechenschaft über die hier stattfindenden Beziehungen zu geben.

Erlangen, Februar 1894.

1) Vgl. G. Wiedemann, *Electricität*. 4. Aufl. 1. p. 472. 1893.

2) Auf p. 298 meiner Arbeit war dieser Erfahrungsthatfache ein Ausdruck gegeben, der leicht zu Missverständnissen führen kann, worauf mich aufmerksam zu machen Hr. Ostwald die Güte hatte; an der genannten Stelle ist nicht klar hervorgehoben, worauf das Wort „leiten“ bezogen wird. Der Deutlichkeit halber hätten die Worte „die electrische Feldenergie“ hinter „es leitet nicht mehr“ noch einmal wiederholt werden sollen.

3) G. Wiedemann, *Electricität*. 4. Aufl. 1. p. 474. 1893. Vgl. auch F. Auerbach, *Wied. Ann.* 8. p. 479. 1879.

4) H. Poincaré, *Thermodynamique*. p. 408. 1892.

11. *Ueber die Anwendung der Lichtwelle  
als Längennaturmaass. Eine Reclamation von  
K. R. Koch.*

Im Januarhefte des Journal de Physique 1894 ist eine Arbeit von Hrn. A. A. Michelson erschienen, betitelt: „Les méthodes interférentielles en métrologie et l'établissement d'une longueur d'onde comme unité absolue de longueur.“

Ich darf vielleicht hier darauf aufmerksam machen, dass bereits Mai 1882 von mir eine Arbeit erschienen ist: Ueber eine Methode, die Mikrometerschraube zu prüfen<sup>1)</sup>, in welcher die Interferenzen von mir zur Auswerthung einer Mikrometerschraube angewandt sind.

Am Schlusse der Mittheilung heisst es: „Diese Methode ist jedoch auch der Anwendung auf grössere Längen fähig. Es hindert nichts, bei genügender Sorgfalt die Schrauben einer Längentheilmachine auf diese Weise auf eine beliebige Länge nach Lichtwellen auszuwerthen. Hierdurch erscheint es möglich, als Maasseinheit direct die Lichtwelle, das einzige wirkliche und für die gleiche Vibrationsintensität unveränderliche Naturmaass, zu benutzen.“

Hrn. Michelson scheint dieser Aufsatz entgangen zu sein, da er weder in der oben erwähnten neuesten noch in seiner ersten mit Hrn. Morley veröffentlichten Arbeit Notiz von demselben nimmt. Ich habe deshalb geglaubt, auf diese meine ältere Arbeit hinweisen zu dürfen, da in derselben das Princip vermittels Interferenzen die Lichtwelle als Naturmaass einzuführen, klar ausgesprochen, andererseits aber auch durch Auswerthung bestimmter Längen in Lichtwellen seine Anwendbarkeit bewiesen ist.

Stuttgart, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, 27. Jan. 1894.

1) K. R. Koch, Ber. d. Verhandl. d. naturf. Ges. zu Freiburg i. B. 8. p. 123 und Wied. Ann. 18. p. 511. 1883.